XII MARZEC 1928 NR 3

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK ŚWIĘCONY SPRAWOM
POLSKIEGO [illegible]EMYS[illegible] CHEMICZNEGO

REDAKTOR
DR KAZIMIERZ KLING
PROF. UNIW. J. K. WE LWOWIE

CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY
WARSZAWA

TREŚĆ ZESZYTU 3-go:

ADRES ADMINISTRACJI: (prenumerata i dostawa pisma, reklamacje, sprawy ogłosze[illegible] i t. p.) WARSZAWA, ŻOLIBORZ, ul. ŁĄCZNOŚCI. TEL. 23-08. Rachunek P. K. O. 14958[illegible]

ADRES REDAKCJI: (manuskrypty, rysunki, korespondencja z autorami)
PROF. DR KAZIMIERZ KLING, LWÓW, ul. DŁUGOSZA 6.

OD REDAKCJI

W dziale głównym „Przemysłu Chemicznego" drukujemy z zasady wyłącznie artyku[illegible] oryginalne, które nie ukazały się jeszcze nigdzie w druku.

Rękopisy nadsyłane powinny być pisane pismem wyraźnem (o ile można maszyno[illegible]wem — po dokładnem przejrzeniu przez autora) po jednej stronie kartek, z odstępe[illegible] między wierszami. Cytaty należy podawać według skrótów uchwalonych przez Un[illegible] Międzynarodową (patrz Roczniki Chem. 2. 5/1922).

Redakcja prosi pp. Autorów o umieszczanie na końcu Swych oryginalnych artykuł[illegible] obok streszczenia polskiego także krótkiego streszczenia w języku angielskim, francuski[illegible] lub niemieckim, zaopatrzonego tytułem pracy w tym samym języku.

Autorom prac oryginalnych dostarczamy bezpłatnie 25 sztuk odbitek. Większe iloś[illegible] odbitek mogą autorowie zamówić w redakcji na koszt własny, zaopatrując manuskry[illegible] odpowiednią wzmianką.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 3. LWÓW, MARZEC 1928. ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

K. SMOLEŃSKI i W. BĄDZYŃSKI.

UPŁYNNIANIE ASFALTU NAFTOWEGO METODĄ BERGIUSA.

W pracy niniejszej podajemy wyniki doświadczeń, wykonanych przez nas w celu przekonania się, czy metoda Bergiusa upłynniania paliwa stałego — przez uwodornianie wodorem pod wysokiem ciśnieniem i w wysokiej temperaturze — może mieć praktyczne znaczenie w zastosowaniu do t. zw. „asfaltu" naftowego, czyli ciężkiej pozostałości od destylacji wysokopróżniowej „gudronu" naftowego [1]). Asfalt naftowy otrzymuje się w niektórych naszych rafinerjach przy przerobie małopolskich rop parafinowych w dość znacznej ilości (7—10% na przerobioną ropę) i jest tanim produktem odpadkowym. Możność otrzymania z niego lekkiego paliwa ciekłego (benzyny i nafty) miałaby szanse powodzenia przemysłowego.

1. Asfalt naftowy, użyty do doświadczeń

otrzymaliśmy przed paru laty z państwowych Zakładów Naftowych („Polmin") w Drohobyczu. Pochodzi on z przerobu borysławskiej ropy parafinowej. Wyniki wykonanej przez nas analizy tego asfaltu podaje tablica I.

[1]) Gudronem nazywamy pozostałość po wydestylowaniu z ropy naftowej: benzyny, nafty, oleju gazowego oraz lekkich i średnich olejów smarnych respect. oleju parafinowego. Gudron poddany destylacji z parą wodną pod próżnią daje ciężkie smary i asfalt, jako pozostałość.

TABLICA I.

Analiza asfaltu.

Zawartość	*C*	83,58%
„	*H*	9,25%
„	*S*	0,78%
„	*N*	0,24%
„	Popiołu	1,39%
„	*O* (z różnicy) . . .	4,76%

Siarkę oznaczono metodą Eschki i Rothe'go, azot metodą Kje dahl'a. Asfalt posiadał *ciężar właściwy* 1,031, *punkt mięknienia* podł Kraemer'a i Sarnow'a —51°, zawierał 4,79% *substancji nierozpuszczaln w benzenie* („wolnego węgla"). Zawartość wodoru należy uznać za do znaczną w porównaniu n. p. z zawartością wodoru w węglu kamiennym i w paku ze smoły węglowej. Stosunek *C* do *H* zbliżony jest do stosun jaki mamy w węglowodorach benzenowych. Ażeby 100 *g* takiego asfal przeistoczyć całkowicie w paliwo ciekłe o składzie zbliżonym do skład benzyny i nafty (*C* — ok. 84%, *H* — ok. 14%) należałoby dodać do jeg składu ok. 5 *g* wodoru.

2. Sposób wykonania doświadczeń.

Podstawy metody Bergiusa uważamy za znane czytelnikom i powstrz mujemy się tu od ich podawania [1]). Do rozporządzenia swego mieliśm 1) autoklaw („bombę") na wysokie ciśnienia (do 450 *atm*) i temperatu (do 400°), wykonany dla nas przez firmę Andreas Hofer, Mülheim-Ruh według modelu stosowanego przez prof. Fischera w Instytucie Węglowy w Mülheim, wraz z piecykiem i urządzeniem do nadawania „bombie" ruch obrotowego; 2) Kompresor trzy-stopniowy do sprężenia gazu (wodoru) d wysokiego ciśnienia (150 *atm*) wraz z motorem elektrycznym i przekładn wykonany przez tę samą wskazaną już firmę. Pojemność bomby wynosi 1700 *cm*³, sprawność sprężarki przy 200 skokach/*min* — 1000 *l*/god gazu pod ciśnieniem 1 *atm*. Do bomby, której całkowitą szczelność d gazu pod ciśnieniem do 300 *atm* uprzednio starannie sprawdzono, wpr wadzano w każdem doświadczeniu 250 *g* asfaltu, poczem po staranne dośrubowaniu zamknięcia tłoczono wodór (ewentualnie inne gazy) wpro z bomby gazowej lub przez sprężarkę aż do potrzebnego ciśnienia (bomb doświadczalna zaopatrzona jest w manometr). Stosowano najczęściej ciśnien

---

[1]) Opisane są one w patentach D. R. P.: 304348 Kl. 23 b., 301231 Kl. 12 o., 303901 K 12 o., 394497 Kl. 12 i., 303332 Kl. 12 o.. 307671 Kl. 12 o., 303893 301683, w patenta A. P. 139166, Can. P. 227918 i t. d.; w publikacjach, ogłoszonych w czasopismach, n. w „Petroleum" Nr. 25, r. 1925, p. t.: „Die Verflüssigung der Kohle", lub w „Chimie et Ind strie", R. 1924. Str. 1067 p. t.: „Le procédé Bergius".

. na zimno. Umieściwszy bombę w piecyku i wprawiwszy ją w ruch …wy, ogrzewano jej zawartość do potrzebnej temperatury (termometr …ombie), która we wszystkich prawie doświadczeniach wynosiła 400° C. …owadzono ogrzewanie przez czas dłuższy — w większości doświadczeń …2 godzin, notując zmiany ciśnienia. Po ukończeniu doświadczenia i ochło…dzeniu bomby wypuszczano powoli gaz przez aparaturę, składającą się: …) ze skrubera, zraszanego olejem wrzecionowym, w celu ewentualnego …wymycia z gazu lekkiej benzyny, 2) z rury, napełnionej stałym $NaOH$ …w celu zatrzymania H_2S, 3) z „wieży" z węglem aktywowanym, w celu …atrzymania najlżejszej benzyny, 4) z zegara gazowego i 5) zbiornika na gaz. …Oznaczano przyrost wagi oleju chłonnego i węgla aktywowanego, notowano …według zegara objętość gazu, oznaczano jego ciężar właściwy i analizowano …o metodą Bunte'go. Po odśrubowaniu pokrywy bomby wylewano z niej …wytworzone ciekłe węglowodory, które zaraz ważono; część ciekłych węglo…wodorów, która pozostawała w bombie razem z pozostałością stałą od uwo…dornienia, wymywano gorącym benzenem, benzen odpędzano i pozostałość …ekstraktu ważono. Nieuwodornioną pozostałość wyskrobywano z bomby …ważono. Obliczano (w sposób zwykły) ilość wagową gazu, wprowadzonego …o bomby przed doświadczeniem, i ilość, wyprowadzoną z niej. Układano …bilans doświadczenia, którego przykład dla jednego z doświadczeń podajemy:

Wprowadzono		Otrzymano	
…sfaltu	250,0 g	Ciekłych węglowodorów	112,0 g
…Wodoru	12,9 „	Gazu	39,0 „
	262,9 g	Wyciągu benzenowego .	8,0 „
		„Koksu" (pozostałości stałej	84,0 „
		Przyrost ciężaru węgla aktywowanego . . .	13,5 „
			256,5 g

Straty 6,4 g (2,6%)

…Olej wrzecionowy nie zmienił swego ciężaru.

Otrzymane ciekłe węglowodory rozdestylowano, dzieląc na frakcje: …) do 150° (benzyna), b) 150°—300° (nafta) i c) pozostałość wrząca powyżej …00° C. Dla destylatów (ewentualnie i dla pierwotnej cieczy) oznaczono …ężar wł. i współczynnik refrakcji $n_D^{20°}$. Oznaczono zawartość C i H w de…stylatach (ewent. i w pierwotnej cieczy). Oznaczono zawartość C i H … „koksie".

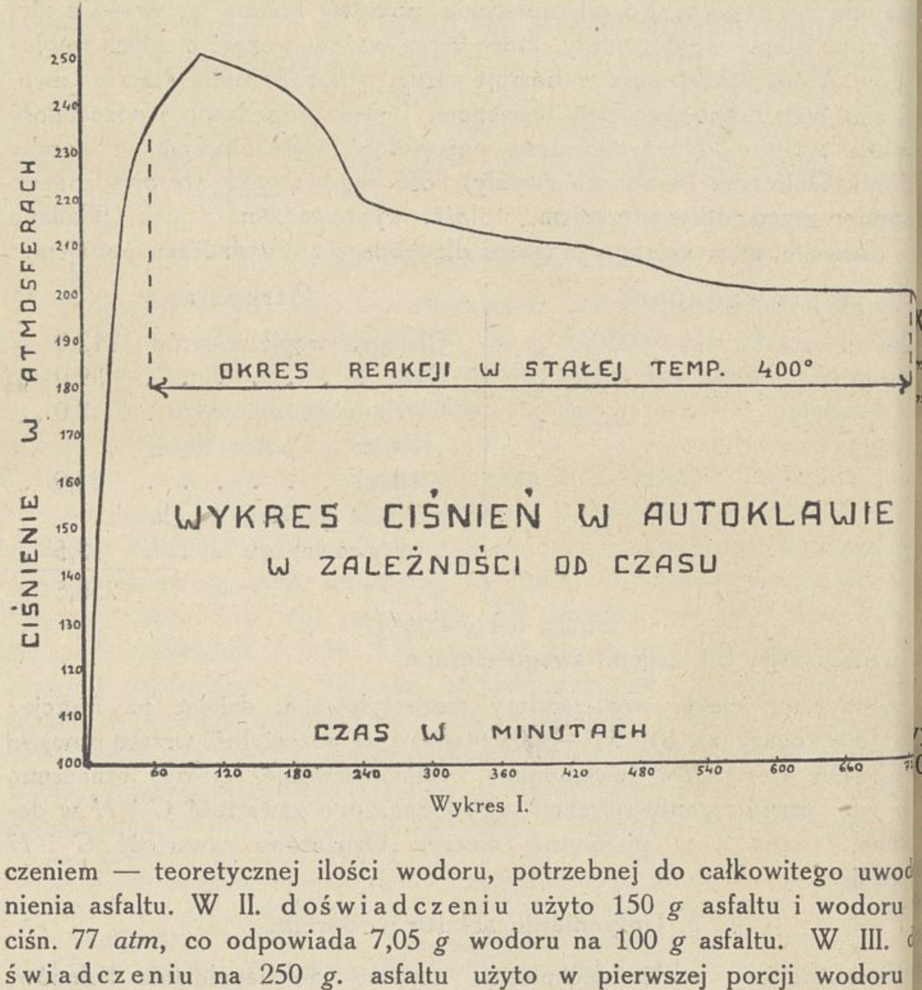
3. Upłynnianie asfaltu wodorem.

Stosowaliśmy wodór techniczny, używany do napełniania balonów, …trzymany przez nas w bombach stalowych z wytwórni Centralnych Zakładów

Balonowych M. S. Wojsk. w Jabłonnie. Wodór ten według naszej an jest 97,5%-owy.

Wykonano trzy doświadczenia (I., II. i III.), różniące się od sieb stosunkiem ilościowym wodoru do asfaltu i początkowem ciśnieniem wodo prócz tego w jednem z doświadczeń (III.) wodór dodawano w dwóch p cjach. Inne warunki: temperatura (400° C) i czas ogrzewania (12 go były jednakowe, prócz doświadczenia III, w którem ogrzewano 15 god 4 godz. po dodaniu pierwszej porcji wodoru i 11 godz. po dodaniu dru porcji wodoru.

W I. doświadczeniu użyto 250 *g* asfaltu i dodano wodoru ciśnienia (w temperaturze pokojowej) 100 *atm*; odpowiada to 5,16 wodoru na 100 *g*. asfaltu, a więc zgodnie z wyżej przytoczonem o



Wykres I.

czeniem — teoretycznej ilości wodoru, potrzebnej do całkowitego uwod nienia asfaltu. W II. doświadczeniu użyto 150 *g* asfaltu i wodoru ciśn. 77 *atm*, co odpowiada 7,05 *g* wodoru na 100 *g* asfaltu. W III. świadczeniu na 250 *g*. asfaltu użyto w pierwszej porcji wodoru ciśnienia 77 *atm*, poczem po ogrzewaniu przez 4 godz. w 400°, ki

… w pokojowej temperaturze spadło do 60 *atm*, dodano znów wo… 72 *atm* i ogrzewano jeszcze przez 11 godzin. Użyto razem wodoru … na 100 *g* asfaltu.

Przy ogrzewaniu „bomby" ciśnienie w każdem z doświadczeń początkowo wzrastało wskutek podwyższenia temperatury, póki nie osiągnięto przepisanej temperatury 400°, poczem ciśnienie, w stałej temperaturze 400° C, stopniowo spadało, początkowo nieco szybciej, potem coraz wolniej.

Tablica II. oraz wykres ilustrują nam dla doświadczenia I. spadek ciśnienia w czasie ogrzewania.

TABLICA II.

Czas w *min*	Temperatura w °C	Ciśnienie w *atm*	Czas w *min*	Temperatura w °C	Ciśnienie w *atm*
0′	20°	100	300′	400°	215
60′	400°	238	360′	400°	212
105′	400°	251	420′	400°	210
180′	400°	243	540′	400°	203
240′	400°	220	720′	400°	200

Ciśnienia początkowe wynosiły:

	w 20°	w 400°	
W doświadczeniu I.	— 100 *atm*	250 *atm*	
„ II.	— 77 „	192 „	
„ III.	— 72 „ z 1 i 2 porcją wodoru	a) 182 „	z 1-szą porcją wodoru
		b) 215 „	z 2-gą „ „

Ciśnienia końcowe wynosiły:

	w 400°	w 20°
po I. doświadczeniu	— 200 *atm*	60 *atm*
„ II. „	— 162 „	50 „
„ III. „	— 186 „	56 „

a) Produkty gazowe.

Ilości użytego wodoru i otrzymanych gazowych produktów reakcji, wypuszczonych z autoklawu po ukończeniu doświadczenia, wynosiły na 100 *g* asfaltu:

Nr. doświad.	Objętość w l. wodoru początkowo	Objętość gazów otrzymanych	Ciężar właściwy gazów otrzym.
I.	57,6 l.	33,2 l.	0,363
II.	78,6 l.	46,3 l.	0,237
III.	48,4 l.	26,1 l.	0,351

Analizy otrzymanych gazów podaje tablica III.

TABLICA III.

	Doświadczenie I.	Doświadczenie II.	Doświadczenie III.
H_2	42,2%	68,8%	48,5%
CH_4	46,9%	21,4%	41,7%
N_2	9,5%	7,8%	8,2%
O_2	1,4%	1,9%	1,4%
C_nH_{2n}	—	0,1%	0,2%

Mając ilość otrzymanych gazów (w l) na 100 g asfaltu oraz ich skł
możemy obliczyć: przedewszystkiem, jaka ilość wodoru weszła w sk
ciekłych i stałych produktów uwodornienia. W tym celu od ogólnej il
wodoru, użytego do uwodornienia, odjąć trzeba wodór zawarty w ga
pozostającym po uwodornieniu: a) w postaci H_2 i b) w postaci CH_4. O
powiednie obliczenia dają następujący obraz:

TABLICA IV.

Na 100 cz. wag. asfaltu		I.	II.	III.
Użyto części wag. wodoru		5,16	7.05	4,3
Zawartość wodoru w gazowych produktach	w postaci wodoru	1,25	2,84	1,13
	w postaci metanu	2,78	1,77	1,94
Wodoru	razem	4,03	4,61	3,07
Weszło H_2 w skład ciekłych i stałych produktów		1,13	2,44	1,2
Weszło H_2 w skład ciekłych i stałych produktów w procentach użytej ilości wodoru		21,9%	34,6%	28,9

Teoretycznie, jak to wyżej wskazaliśmy, wejść powinno wodoru ok. g na 100 g asfaltu. Jeżeli przy uwodornieniu asfaltu tworzenie się CH_4 zachodzi według wzoru: $R.CH_3 + H_2 \rightleftarrows CH_4 + RH$, to na reakcję tę zużywa się: na 1 objętość powstającego metanu — 1 objętość wodoru, a więc połowa wodoru zawartego w metanie zostaje pobrana z zewnątrz. Przy tem założeniu znajdziemy, że z ogólnej ilości użytego do uwodornienia wodoru weszło w reakcję (na 100 cz. wag. asfaltu):

W doświadczeniu I. 1,13 + 1,39 = 2,52 g
" " II. 2,44 + 0,88 = 3,32 "
" " III. 1,25 + 0,92 = 2,17 "

lub też licząc w % użytego wodoru, zużyło się go do reakcji upłynnienia:

w doświadczeniu I. 21,9 + 26,9 = 48,8%
" " II. 34,6 + 12,5 = 47,1%
" " III. 28,9 + 21,3 = 50,2%.

Gdyby zaś metan powstawał bezpośrednio z asfaltu przez rozkład pirogenetyczny, bez udziału wodoru, to ilość wodoru, który wszedł w reakcję przy upłynnieniu, wyniosłaby:

w doświadczeniu I. — 3,91 g czyli 75,8%
" " II. — 4,21 " " 60,0%
" " III. — 3,19 " " 73,9%

Reakcja tworzenia się CH_4 przy upłynnieniu zdaje się być niepożądaną, gdyż 1) zużywa wodór na wytworzenie gazowego CH_4, zamiast na wytworzenie węglowodorów ciekłych, będących celem upłynnienia, 2) przeprowadza część paliwa stałego w paliwo gazowe, zamiast w paliwo ciekłe. Jeżeli obliczymy dla naszych doświadczeń, jaka część asfaltu przeszła w CH_4, to znajdziemy: w doświadczeniu I. — 11,1%

" " II. — 7,1%
" " III. — 7,8%

Mała liczba wykonanych doświadczeń oraz ich niesystematyczność (traktowaliśmy te doświadczenia, jako wstępne, wyjaśniające kierunek badań) nie pozwalają sądzić dostatecznie o tem, jakie warunki sprzyjają, a jakie przeszkadzają tworzeniu się metanu.

Absolutna ilość wodoru, który wszedł w reakcję, jest największą, zgodnie z teorją, w doświadczeniu (II.), w którem ilość użytego wodoru była największa, w tem też doświadczeniu najwyższe było parcjalne ciśnienie wodoru w końcu doświadczenia ($0,69 \times 50 = 34,5$ *atm*, podczas kiedy w dośw. I. — 25,0 *atm* a w III. — 27,0 *atm*); niewątpliwie, gdyby doświadczenia tego nie przerwano po 12 godzinach, lecz prowadzono dalej, udałoby się wprowadzić w reakcję jeszcze pewną ilość wodoru. Następnem z kolei doświadczeniem, według ilości wodoru, który wszedł w reakcję, jest doświadczenie I., w którem użyto mniej wodoru lecz pod większem ciśnieniem (100 *atm* zamiast 77).

b) Produkty ciekłe.

Ilość ich oznaczano, jak już wyżej wspomniano, w następujący sposó po wypuszczeniu gazu i otwarciu autoklawu wylewano ciekłe węglowodo które ważono. Oczywiście w ten sposób część węglowodorów ciekłyc wessanych w pozostający w autoklawie „koks", pozostała nie zważon Ilość ta mogła być dość znaczna wobec tego, że ilość „koksu" wynos ok. 25—35% użytego asfaltu. Starano się poprawić ten błąd w następują sposób, niestety nie mogący prowadzić do ścisłych wyników. Zawarto bomby, po zlaniu cieczy, ekstrahowano parokrotnie gorącym benzene benzen oddestylowano na wrzącej łaźni wodnej i pozostałość ważono. Pr tem postępowaniu miały miejsce dwa fakty, z których jeden zmniejszał ilo otrzymanych dodatkowo ciekłych węglowodorów, mianowicie razem z odd stylowanym benzenem tracono lekką benzynę; drugi — zwiększał tę ilo gdyż benzen mógł rozpuścić z pozostałości część nieuwodornionego asfal Wobec tego ilość ekstraktu benzenowego podajemy w oddzielnej rubryc W tablicy V. podajemy wydajność poszczególnych produktów ze 100 c asfaltu.

TABLICA V.

Na 100 cz. wagi asfaltu		Doświadczenie I.	Doświadczenie II.	Doświadczeni III.
Wprowadzono wodoru		5,16	7,05	4,32
Otrzymano	Węglowodorów ciekłych	**44,8**	**50,7**	**46,0**
	Ekstraktu benzenowego	**3,2**	**9,3**	**12,0**
	Gazu	15,6	15,3	11,6
	„Koksu" (pozost. stałej)	33,6	24,2	24,2
	Przyrost wagi węgla aktywowanego	5,4	5,5	4,7
Straty		2,56	2,05	5,8

Wobec niepewności znaczenia rubryki „ekstraktu benzenowego" p dajemy jeszcze wydajność „węglowodorów ciekłych", obliczoną w ten spos że do ilości węglowodorów bezpośrednio wylanych z autoklawu dodaje 30% pozostałości stałej. Mamy wtedy:

	I.	II.	III.
Węglowodorów ciekłych:	54,8%;	58,0%;	53,3%.

Jak widzimy, wydajność ciekłych węglowodorów przy uwodornieniu asfaltu naftowego czystym wodorem pod ciśnieniem początkowem (w 20°C) 70—100 *atm*, przy 12—15 *godz* ogrzewaniu do 400°C i użyciu 4—7 *g* H_2 na 100 *g* asfaltu, wynosi 55—60%. Ilość pozostałości stałej, która nie uległa uwodornieniu, wynosi 25—35% na wagę pierwotnego asfaltu. Około 7—11% asfaltu przechodzi (w postaci CH_4) do gazu. Wreszcie ok. 5% składników gazowych zostaje zatrzymane przez węgiel aktywowany. Węgiel z wieży, po trzech doświadczeniach, w których pochłonął z gazu ok. 32 *g*, poddano destylacji z parą wodną. Otrzymano jednak zaledwie parę kropli cieczy. Należy więc mniemać, że węgiel pochłonął wyłącznie węglowodory gazowe (zapewne C_4H_{10}, C_3H_8, C_2H_6).

„Ciekłe węglowodory" przedstawiały się w postaci cieczy klarownej (po odstaniu), barwy rdzawo-czerwonej z lekką fluorescencją. Przy staniu, w zetknięciu z powietrzem, stopniowo ciemnieją, przybierając barwę ciemno-brunatną. Konsystencję posiadają dość rzadką i ruchliwą, jak lekkie ropy (n, p. Bitkowska). Przy staniu oddziela się niewielka ilość wody (ok. 2,0%), którą silnie czuć amonjakiem i słabo siarkowodorem.

Ciężar właściwy tych „ciekłych węglowodorów" (przeciętna z trzech doświadczeń) wynosi $d_{20^0/4^0} = 0{,}806$.

Destylacja „węglowodorów ciekłych". Przeciętna z trzech doświadczeń dała następujące wyniki, podane w tablicy VI.

TABLICA VI.

Frakcja	% od ogólnej ilości cieczy	$d_{20^0/4^0}$	$n_D^{20^0}$	% na 100 cz. wag. asfaltu
1. Benzyna do 150°	32,0%	0,6996	1,394	19,2%
2. Nafta 150—300°	36,5%	0,8205	1,463	21,9%
3. Pozostałość powyżej 300°	28,1%	—	—	16,9%
4. Straty	3,4%	—	—	—

Ciecz zaczyna destylować w 37°. Frakcja benzynowa jest prawie bezbarwna, przy dłuższem staniu zlekka żółknie. Frakcja naftowa, początkowo bardzo lekko żółta, z biegiem czasu przybiera barwę wiśniową. Przez zwykłe rafinowanie kwasem siarkowym i ługiem udało się z niej otrzymać naftę

4. Próby upłynnienia: a) paku węglowego i b) paraf[illegible] technicznej.

Jednym z możliwych do przyjęcia sposobów wytłumaczenia tego fakt[illegible] że asfalt przy uwodornianiu w pewnej, większej części (60%) przechodz[illegible] w wysoce uwodornione produkty ciekłe, w drugiej zaś mniejszej (30%) daj[illegible] produkt stały, o niskiej zawartości wodoru, nie dający już przy dalszem uwodornianiu produktów ciekłych, — mogło być, jak o tem już wspomina[illegible] liśmy, przypuszczenie, że asfalt naftowy (pochodzący z parafinowej rop[illegible] Borysławskiej) składa się z dwuch rodzajów węglowodorów: łatwo i trudn[illegible] dających przy uwodornieniu produkty ciekłe. Nasuwała się najprostsza myśl[illegible] że pierwszy rodzaj tworzą alifatyczne węglowodory nasycone (parafiny[illegible] ewentualnie i nienasycone o długich łańcuchach i wysokim ciężarze cząstko[illegible] wym, drugi zaś skondensowane węglowodory aromatyczne o niskiej zawar[illegible] tości wodoru. Łańcuchy alifatyczne można też było sobie wyobrazić, jak[illegible] znajdujące się przy rdzeniach aromatycznych. Chcąc sprawdzić to przy[illegible] puszczenie spróbowano uwodornić metodą Bergiusa: 1) pak węglowy, któr[illegible] z natury pochodzenia swego winien zawierać związki o wysoce skondenso[illegible] wanych rdzeniach aromatycznych i 2) parafinę techniczną, składającą si[illegible] przeważnie z węglowodorów alifatycznych o długich łańcuchach.

a) Uwodornianie paku węglowego. Analiza paku ($d = 1{,}26$[illegible] dała następujące wyniki: Popiołu — 0,56%
C — 89,54 „
H — 5,62 „
Nierozpuszczaln. w benzenie — 23,7 „
Substancja węglowodorowa składa się z 94,1% C i 5,9% H.

Do 250 g paku wtłoczono wodoru do ciśnienia 100 atm, po ogrzaniu d[illegible] 400° ciśnienie wynosiło 220 atm; po 6 godz. ogrzewania spadło do 190 atm (n[illegible] zimno 68 atm). Autoklaw ostudzono i dotłoczono wodoru do 120 atm. Ogółem na 100 g paku użyto 8,12 g wodoru. Po ponownem ogrzaniu do 400° — ciśnienie wynosiło 307 atm; po 6 godz. ogrzewania — 260 atm, a p[illegible] ochłodzeniu 95 atm. Na 100 g paku otrzymano 46,0 l gazu o $d = 0{,}21$[illegible] i składzie obok podanym:

Skład gazu po uwodornieniu paku	
CH_4	22,4%
H_2	75,2%
N_2	1,6%
O_2	0,5%
C_nH_{2n}	0,3%

Odpowiednie przeliczenia dają następujący rezultat:

użyto do uwodornienia . . . 8,12 g wodoru
zawarte jest w gazie { jako H_2 . . . . 3,09 g
jako CH_4 . . . 1,84 „
Razem . 4,93 „
Weszło w skład produktów ciekłych i stałych . . . . 3,13 g

ogółem zaś weszło w reakcję: 3,92 + 0,92 = 4,11 *g* co stanowi 50,6% ogólnej ilości wprowadzonego wodoru.

Ilość utworzonego CH_4 jest nieznaczna, bo wynosi 7,4% na pak. Już z tych danych widać, że uwodornienie paku zachodzi inaczej, niż pozostałości od upłynnienia asfaltu. Po otwarciu autoklawu okazało się, że cała prawie ilość paku przeszła w ciecz: czarną, smolistą i o wiele bardziej lepką, niż ciecz otrzymywana przy upłynnieniu asfaltu. Ciecz ta zawiera pewną ilość wody o silnym zapachu NH_3. Po wylaniu cieczy przemyto pozostałość benzenem; pozostała wtedy zupełnie nieznaczna ilość „koksu". Bilans uwodornienia przedstawia się jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Paku	100,0 *g*	1. Węglowodorów ciekłych	83,2 *g*
Wodoru	8,12 „	2. Ekstraktu benzenowego .	0,6 „
Razem	108,1 *g*	3. Gazu	12,3 „
		4. „Koksu"	2,0 „
		5. Przyrost wagi węgla aktywowanego	2,0 „
		6. Straty	2,6 „
		Razem	108,1 *g*

Destylacja ciekłych węglowodorów dała wyniki przedstawione w tablicy VII.

TABLICA VII.

Frakcja	% od ogólnej ilości cieczy	$n_D^{20^\circ}$	% na 100 części paku
1. Do 150°	7,0%	1,4263	5,8%
2. 150°—300°	16,7%	1,4968	13,9%
3. Pozostałość wrząca wyżej 300°	74,6%	—	—
4. Straty	1,7%	—	—

Doświadczenie dowiodło, że pak węglowy poddaje się uwodornieniu łatwiej, niż pozostałość od upłynniania asfaltu i daje głównie wysoko wrzące produkty ciekłe, obok nieznacznej ilości gazu i koksu, a więc różni się wybitnie od pozostałości od upłynnienia asfaltu, która przy uwodornieniu nie daje zupełnie cieczy.

b) Uwodornianie parafiny technicznej: Do 250 *g* parafiny rafinowanej („Polminu") o p. t. 53,6° wtłoczono wodoru do 100 *atm*, użyto

więc 4,45 *g* wodoru na 100 *g* parafiny. Po ogrzaniu do 400° c... wynosiło 248 *atm*. Po 12 godz. ogrzewania w 400° ciśnienie wynosiło 23... a w 20°—95 *atm*. Już z tego zestawienia widać, że ilość pobranego woc... jest tu bardzo nieznaczna, w czem niema zresztą nic dziwnego wobec teg... że sama parafina jest już ciałem wysoce uwodornionem.

Gazu otrzymano 49,2 *l* na 100 *g* parafiny (a więc prawie tyle, ile załadowano wodoru). Gaz miał gęstość 0,126 i skład obok podany: Ilość pobranego wodoru wynosi zaledwie około 0,3 *g* Po otwarciu autoklawu wydobyto 240 *g* substancji stałej, lecz b. miękkiej i łatwo topliwej (rozpływa się w palcach), o barwie jasno żółtej.

Skład gazu po próbie uwodornienia parafiny	
H_2	93,4%
CH_4	2,4 „
N_2	3,6 „
O_2	0,6 „

Destylacja tej substancji dała następujące wyniki:

1. Frakcji do 150° . . . . . . 5,0% o $n_D^{20^0} = 1{,}3863$
2. „ 150°—300° . . . . . 19,0% o „ $= 1{,}4222$
3. Pozostałości wyżej 300° . . . 75,0%
4. Straty 1,0%

Punkt topnienia pozostałości wrzącej powyżej 300°—46°. Pierwotna parafina przy próbie destylacji nie daje do 300° ani jednej kropli cieczy. Doświadczenie to poucza, że parafina techniczna przy upłynnianiu metodą Bergius'a daje ok. 25% produktów ciekłych, wrzących do 300° C. Sądząc z refrakcji produkty te są wybitnie parafinowe.

5. Upłynnianie asfaltu pod ciśnieniem metanu.

Mając na myśli dostępność i taniość gazu ziemnego dla naszych rafineryj naftowych, wykonano próbę zastąpienia wodoru metanem przy upłynnianiu asfaltu metodą Bergius'a. *A priori* wydawało się możliwem przy pirogenetycznym rozkładzie węglowodorów pod wysokiem ciśnieniem metanu, zachodzenie reakcyj prowadzących do upłynnienia n. p.

$$R_1 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . R_2 = R_1 . CH_2 . CH_3 + R_2 . CH = CH_2$$
$$R_2 . CH = CH_2 + CH_4 = R_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 \text{ lub } R_2 . CH . (CH_3)_2$$

Do 250 *g*. asfaltu w autoklawie wtłoczono do ciśnienia 90 *atm*. „metan“ o następującym składzie:

CH_4	93,8%
N_2	4,4%
H_2	1,6%
C_nH_{2n}	0,2%

Wprowadzono 48,8 *l* (0° C i 760 *mm*) metanu na 100 *g* asfaltu. Po ogrzaniu do 400° ciśnienie wyniosło 274 *atm*. Przy dalszem ogrzewaniu ciśnienie na gorąco (w 400°) stopniowo wzrastało, dochodząc po 12 godz. ogrzewania do 360 *atm*. Po ostygnięciu ciśnienie wynosiło 98 *atm*. Gazu otrzymano 70,8 *l*, na 100 *g* asfaltu, o $d = 0{,}630$ i o następującym składzie:

CH_4	92,3%;	CO	0,6%
N_2	6,5 „ ;	C_nH_{2n} . . .	0,1 „
O_2	0,5 „ ;		

Otrzymano więc metanu 65,1 *l*. Widzimy, że ilość CH_4 w gazie nietylko nie zmniejszyła się, lecz przeciwnie zwiększyła się o 16,3 *l* na 100 *g* asfaltu; wynosi to 11,7% wytworzonego CH_4 na 100 części asfaltu.

Po otwarciu autoklawu wylano z niego pewną ilość cieczy o barwie brunatnej, nieprzejrzystej, a po wyekstrahowaniu zawartości autoklawu benzenem otrzymano znaczną ilość twardego i kruchego koksu. Bilans doświadczenia przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono

Asfaltu	100,0 *g*
Metanu	34,7 „
Razem	134,7 *g*

Otrzymano

1. Węglowodorów ciekłych	22,2 *g*
2. Ekstraktu benzenowego .	2,8 „
3. Gazu	57,6 „
4. „Koksu“	46,0 „
5. Przyrost wagi węgla aktywowanego	3,0 „
6. Straty	3,1 „
Razem	134,7 *g*

Destylacja otrzymanej cieczy dała następujące wyniki:

Frakcja	% na ogólną ilość cieczy	% na 100 części asfaltu
Do 150°	40,0%	8,9%
150—300°	32 3%	7,2%
Pozostałość wrząca powyżej 300°	24,3%	5,4%
Straty	3,4%	—

Ponieważ, jak widzieliśmy, CH_4 nie wchodzi w reakcję, wolno było przypuszczać, że otrzymanie pewnej ilości ciekłych węglowodorów w ostatnim doświadczeniu jest rezultatem wyłącznie pirogenetycznego rozkładu asfaltu, „krakowania“ pod ciśnieniem, przy którem dodany CH_4 zachowuje się jako gaz obojętny.

Ażeby się przekonać, czy tak jest rzeczywiście, wykonano doświadczenie poprzednie z zastąpieniem CH_4 przez azot, jako gaz obojętny.

6. Upłynnianie asfaltu pod ciśnieniem azotu.

Do 250 *g* asfaltu w autoklawie wtłoczono azot (99,8%-wy) do ciśn nia 100 *atm* na zimno. Na 100 *g* asfaltu wtłoczono 57,6 *l* azotu (i 760 *mm*). Po ogrzaniu do 400° ciśnienie początkowe wyniosło oko 275 *atm*. Przy dalszem ogrzewaniu w 400° ciśnienie stopniowo wzrastał dochodząc po 12 godz. ogrzewania do 380 *atm*. Po ostygnięciu ciśnien wyniosło 120 *atm*. Na 100 gr. asfaltu otrzymano gazu 71,8 *l* o gęstośc 0,905 i o następującym składzie:

CH_4 . . .	30,1%
N_2 . . .	69,0 „
O_2 . . .	0,5 „
CO . . .	0,4 „

Otrzymano więc w gazie 21,6 *l* CH_4 na 100 *g* asfaltu, czyli 15,4% CH_4. Ilość wytworzonego metanu jest w tem doświadczeniu nieco większa niż w doświadczeniu z metanem.

Po otwarciu autoklawu otrzymano pewną ilość cieczy i ekstraktu benzenowego. Bilans doświadczenia przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Asfaltu	100 *g*	1. Węglowodorów ciekłych	**15,0** *g*
Azotu	72 „	2. Ekstraktu benzenowego .	**9,2** „
Razem	172 *g*	3. Gazu	84,0 „
		4. „Koksu“	58,8 „
		5. Przyrost wagi węgla aktywowanego	4,0 „
		6. Straty	0,8 „
		Razem	172,0 *g*

Destylacja otrzymanej cieczy wykazała:

1. do 150°	34,2%
2. 150°—300° . . .	33,6%
3. $>$ 300°	28,9%
4. Straty	3,3%

W doświadczeniu z azotem otrzymano więc rezultaty bardzo zbliżone do tych, jakie otrzymano z metanem, lecz nieco gorsze. Stąd wniosek, że metan w powyższych warunkach doświadczenia zachowuje się podobnie, jak gaz obojętny (azot).

7. Upłynnianie asfaltu gazem wodnym.

Ponieważ gaz wodny jest gazem względnie tanim, a zawiera około 50% H_2, wykonano próby zastąpienia czystego wodoru przez mieszaninę naśladującą gaz wodny, o zawartości 50% objętości CO i 50% H_2.

Do 250 *g* asfaltu w autoklawie wtłoczono wodór do 50 *atm*, a na-

[st]opnie dotłoczono tlenku węgla do 100 *atm.* Wprowadzono więc 28,8 *l* wodoru i tyleż tlenku węgla na 100 *g* asfaltu. Po ogrzaniu do 400° ciśnienie wyniosło początkowo około 280 *atm*; przy dalszem ogrzewaniu w 400° ciśnienie wzrastało i po 12 godz. ogrzewania wyniosło 322 *atm.* Na 100 *g* asfaltu otrzymano 60,8 *l* gazu o gęstości 0,868 i następującym składzie:

CO . . .	27,4%	N_2 . . .	8,9%
CO_2 . . .	1,9 „	O_2 . . .	1,3 „
CH_4 . . .	41,4 „	C_nH_{2n} . .	0,3 „
H_2 . . .	18,8 „		

Węglowodorów ciekłych otrzymano minimalną ilość (ok. 6%). Bilans przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Asfaltu	100 *g*	1. Węglowodorów ciekłych	6,4 *g*
Gazu	38,8 „	2. Ekstraktu benzenowego .	4,4 „
Razem	138,8 *g*	3. Gazu	68,0 „
		4. „Koksu“	55,2 „
		5. Przyrost wagi węgla aktywowanego	3,8 „
		6. Straty	1,0 „
		Razem	138,8 *g*

Doświadczenie to poucza, że użycie wodoru w postaci gazu wodnego przy początkowem ciśnieniu cząstkowem wodoru równem 50 *atm* (na zimno) nie wystarcza do upłynnienia asfaltu.

8. Upłynnianie asfaltu gazem wodnym wobec wody.

Jak wiadomo tlenek węgla, w odpowiednich warunkach, reaguje z wodą (z parą wodną) dając wodór i CO_2, według wzoru:

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2 + 10\ Cal.$$

Reakcja jest odwracalna. Zgodnie z efektem termochemicznym równowaga przesuwa się w kierunku na prawo w niższych temperaturach n. p. w 300°—400°. Szybkość reakcji w niższych temperaturach jest sama przez się nieznaczna, może być jednak znacznie zwiększona przez obecność ciał kontaktowych n. p. Fe_2O_3. Fischer i Schrader [1]), opierając się na wskazanej reakcji, wykonali próby zastąpienia przy upłynnianiu paliwa metodą Bergius'a wodoru przez CO wobec wody. Próby te dały pomyślne wyniki. Opierając się na tych danych, przeprowadziliśmy ze swej strony próbę upłynnienia asfaltu gazem wodnym wobec wody.

[1]) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle. Tom V, rok 1920. „Hydrierung von Kohlen durch Kohlenoxyd“.

Do autoklawu wprowadzono: 250 g asfaltu i 85 g wody wtłoczono gaz wodny ($CO + H_2$) do ciśnienia 100 *atm*. Ilość dodane wynosi około 150% ilości teoretycznie potrzebnej, ażeby całą ilość nego tlenku węgla przeprowadzić według wskazanej wyżej reakcji w i CO_2. Większego nadmiaru wody, który sprzyjałby przesunięciu równow w pożądanym kierunku tworzenia wodoru, użyć nie mogliśmy ze wzglę na wytrzymałość autoklawu. Pamiętać należy, że w temperaturze 400° wo znajduje się powyżej temperatury krytycznej i ciśnienie jej pary w zamkn tem naczyniu zależy od jej ilości.

Po ogrzaniu do 400° *C* ciśnienie początkowo wyniosło 392 *atm*, p czem przy dalszem ogrzewaniu spadało, a po 12 godz. ogrzewania wynos 360 *atm* (w 400°). Po ostygnięciu autoklawu ciśnienie wynosiło 82 *atm*. 100 g asfaltu otrzymano 40,4 l gazu o $d = 0,708$ i o następującym składzi

CO . . .	20,7%	CH_4 . . .	36,1%
CO_2 . . .	17,0%	O_2 . . .	0,6%
H_2 . . .	20,4%	N_2 . . .	5,2%

Zawartość dwutlenku węgla w gazie wskazuje, że znaczna część tlen węgla (około połowy) weszła w reakcję z wodą, dając wodór i dwutlen węgla. Wodór ten, jako powstający (in statu nascendi) może działać ene giczniej, niż wodór cząsteczkowy. Z ilości gazu i zawartości w nim wodo widać, że znaczna część wodoru (zarówno pierwotnie użytego jak i wytw rzonego) weszła w reakcję.

Po otwarciu autoklawu wylano z niego znaczną ilość cieczy, będąc mieszaniną oleju i wody. Mieszaninę tę udało się rozdzielić w lejku ro dzielczym. Otrzymano wody 65 g i oleju (po wysuszeniu) 120 g.

Bilans doświadczenia przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Asfaltu	100 g	1. Węglowodorów ciekłych	48,0
Wody	34 „	2. Ekstraktu benzenowego .	7,2
Gazu wodnego	38,4 „	3. Wody	26,0
Razem	172,4 g	4. Gazu	37,0
		5. „Koksu“	38,4
		6. Przyrost wagi węgla aktywowanego i straty . .	15,8
		Razem	172,4

Otrzymaliśmy w tem doświadczeniu ilość ciekłych węglowodorów mni więcej taką samą, jak przy upłynnianiu zapomocą wodoru. Otrzymany ol przedestylowano z przegrzaną parą wodną i otrzymano 114 g destylat o ciężarze właściwym $d_{20^0/4^0} = 0,835$. Destylacja tego oleju dała następując wyniki:

Frakcja	% wagowo na olej	$d_{20^0/4^0}$
Do 150° (benzyna)	16,1	0,708
150°—300° (nafta)	40,8	0,809
Pozostałość wrząca powyżej 300°	39,8	—
Straty	3,3	—
	100,0%	

Pozostałość wrząca powyżej 300° zastyga na krystaliczną masę, z której rzy ogrzewaniu w 32° zaczynają się wydzielać krople oleju a w 40° następuje roztopienie. Oznaczenie parafiny metodą Engler'a i Holde'go w tej ozostałości dało 17%, co w przeliczeniu na olej pierwotny daje 6,8% parafiny.

Tablica VIII. przedstawia analizy elementarne otrzymanego oleju surowego, frakcji benzynowej i stałej pozostałości w autoklawie po upłynnieniu.

Przedmiot	% C	% H
Całkowity olej ciekły	87,45	12,31
Frakcja benzynowa	84,44	15,31
„Koks" (stała pozostałość od upłynnienia)	85,5	4,4

Otrzymane w tem doświadczeniu benzyna i nafta posiadały takie same zewnętrzne własności, jak otrzymane przy upłynnianiu asfaltu czystym wodorem. Przez rafinowanie frakcji naftowej otrzymano również produkt identyczny z naftą handlową.

Doświadczenie to prowadzi do następującego ważnego wniosku praktycznego: Upłynnianie asfaltu naftowego może być z powodzeniem wykonane przy użyciu gazu wodnego i pary wodnej, zamiast czystego wodoru. Stroną ujemną takiej metody będzie potrzeba użycia autoklawów wytrzymałych na wyższe ciśnienia (do 400 *atm* w 400° C) oraz prędkie zużywanie się autoklawu przez działanie na żelazo pary wodnej i dwutlenku węgla w wysokiej temperaturze.

Wykonaliśmy też próbę zastosowania wyłącznie CO i wody. Niestety ze względu na wytrzymałość autoklawu, mogliśmy zastosować temperatury nie przekraczające 300°—310°, gdyż ciśnienie już w tej temperaturze wynosiło ok. 400—420 *atm*. Analiza otrzymanego gazu była następująca:

CO . . .	26,7%	CH_4 . . .	7,8%
CO_2 . . .	31,5 „	O_2 . . .	0,4 „
H_2 . . .	29,0 „	N_2 . . .	4,6 „

Z analizy gazu widzimy, że więcej niż 50% tlenku węgla przere-
wało z wodą dając wodór i dwutlenek węgla. Samo uwodornianie asfa
natomiast wobec zbyt niskiej temperatury (300° zamiast 400°) zaszło w stop
bardzo słabym: produktów ciekłych nie otrzymano.

9. Zestawienie wyników. Wnioski praktyczne.

Z doświadczeń, opisanych w pracy niniejszej, wynika, że asfalt otrz
mywany przy destylacji polskich rop parafinowych, nadaje się do otrzym
wania ciekłego paliwa metodą Bergius'a. Wydajność ogólna ciekłe
paliwa wynosi około 60% na użyty asfalt, w tej liczbie około 20% benzy
i około 20% nafty. Otrzymana benzyna i nafta zbliżone są ze swych wł
sności do produktów otrzymywanych z lekkich rop polskich. Benzyna z
wiera głównie wysokowartościową benzynę lekką. Pozatem otrzymuje s
ok. 25—30% pozostałości stałej w postaci „koksu", z którego przez dals
uwodarnianie nie można już otrzymać produktów ciekłych. „Koks" ten z
wiera ok. 87% C i 4% H, posiada więc wartość opałową ok. 8.000 C
Po zbrykietowaniu nieznaczną ilością asfaltu „koks" dałby wyborowe paliw
stałe. Przy upłynnianiu wodorem otrzymuje się ok. 15% (wagowych) n
asfalt gazu o znacznej zawartości CH_4 i H_2, który z powodzeniem mógłb
zastąpić gaz świetlny. W sumie otrzymać można z asfaltu szereg produktó
których wartość ogólna znacznie przewyższa wartość pierwotnego asfalt

Rentowność upłynniania asfaltu zależy głównie od kosztów otrzym
wania wodoru. Oprócz znanych metod otrzymywania wodoru techniczneg
znajdujących zastosowanie przy wyrobie wodoru do syntezy amonjaku, moż
tu być brana w rachubę możność zastosowania CO lub gazu wodneg
($CO + H_2$) wobec pary wodnej. Dla przemysłu można też myśleć o zast
sowaniu gazu ziemnego do otrzymywania wodoru bądź to przez zwyk
rozkład pirogenetyczny ($CH_4 \rightleftarrows 2\,H_2 + C$) bądź to przez rozkład wob
pary wodnej ($CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3\,H_2$).

Co do aparatury, to dążyć należy do opracowania urządzenia o ciągłe
działaniu, najlepiej w przeciwprądzie między asfaltem i wodorem.

Zakład Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej

Listopad 1927 r.

ZMEJA.

PRZYCZYNEK DO BADAŃ NAD ROZPUSZCZALNOŚCIĄ FOSFORYTÓW W KWASIE CYTRYNOWYM.

Dla sprostowania.

Rozpatrując wyniki prac publikowanych dotychczas w „Przemyśle Chemicznym“ — rocznik XI — na temat rozpuszczalności kwasu fosforowego w fosforytach krajowych i zagranicznych, możnaby wyciągnąć wniosek — co się zresztą częściowo stało — jakoby one górowały co do swej rozpuszczalności analitycznie stwierdzalnej, a co za tem idzie, także co do swej przyswajalności w glebie — nad fosforytami zagranicznemi. Ta zasadnicza ich wyższość miałaby przekreślać ważność tylokroć dotychczas z ujemnym skutkiem przeprowadzanych zagranicą prób nawozowych z fosforytami surowemi a uzasadniać możliwość i celowość zastosowania fosforytów krajowych jako nawozu w pewnych warunkach równowartościowego tomasynie lub zgoła superfosfatowi.

Stwierdzić należy, że tej przewagi dla fosforytów krajowych niestety nie ma; rzecz ma się raczej odwrotnie. Wnioski powyższe są bez należytej podstawy i błędne, ponieważ przy ogłoszonych analizach porównawczych nie zastosowano warunków niezbędnych dla możliwości ścisłych porównywań, jak to wynika z podanych poniżej rozważań:

Jak wiadomo, kwas fosforowy znajduje się w fosforytach jako trójfosforan wapnia $Ca_3P_2O_8$ — ewtl. częściowo fosforan glinu, żelaza, magnezu — zanieczyszczony przez węglan lub siarczan wapnia lub magnezu, krzemiany, chlorowce i organiczną substancję — i jest jako taki nierozpuszczalny w wodzie lub cytrynianie amonowym (Rozczynie Petermanna). Rozpuszczalnym natomiast jest w obecności wolnych kwasów, tak mineralnych jak i organicznych, n. p. kwasu cytrynowego. Ta „rozpuszczalność“ jego polega przecież na tem, że wolny kwas wchodzi w reakcję z powyższemi związkami, przyczem pod wpływem jonu wodorowego $H^{\cdot}$ — jon PO_4''' przechodzi poprzez jon HPO_4'' w jon H_2PO_4', co właśnie stanowi, że kwas fosforowy stał się „rozpuszczalnym“.

Zależnie od warunków, t. j. stopnia miałkości, temperatury, czasu działania, ilości wody dyssocjującej — wynika z splotu tych reakcyj dla trójfosforanu wapnia i kwasu cytrynowego stan ostatecznej równowagi podług równania

$$3\,Ca_3P_2O_8 + 4\,C_6H_8O_7 + xH_2O \rightleftarrows 3\,CaH_4P_2O_8 + 2\,Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + xH_2O.$$

czyli, przeliczając stechiometrycznie, na 930,81 części $Ca_3P_2O_8$ potrzebujemy minimalnie 768 części kwasu cytrynowego w stanie bezwodnym.

Do badania porównawczego użyto fosforytu Constantine i fosforytu krajowego Rachowskiego o następującym składzie:

	Krajowe %	Constantin. %
H_2O:	0,46	2,16
P_2O_5:	12,95 = 28,28% $Ca_3P_2O_8$.	29,79 = 65,06% Ca_3P
CO_2 (według Mohra):	3,31	6,57
CaO	18,63	43,61
SO_3	0,53	0,63
Fl	0,60	1,23
$F_2O_3 + Al_2O_3$	3,43	1,97
H_2O (chem. związane) + organ. subst.:	6,27	10,76
nierozpuszczalne:	52,36	2,13
niestwierdzone:	1,46	1,15

Stosując po 5 *g* tych substancyj, otrzymuje się w myśl powyższego przy fosforycie krajowym o zawartości 1,414 *g* $Ca_3P_2O_8$ — 1,1667 *g* kwa cytrynowego jako minimum, przy Constantine zaś o zawartości 3,253 $Ca_3P_2O_8$ — 2,684 *g* kwasu cytrynowego jako minimum.

Wytrząsając powyższe ilości przez 1 godzinę w 1 litrze wody przy 15 znajdujemy, że rozpuściło się

w Krajowym: 0,2098 $Ca_3P_2O_8$ = 14,7% ogólnej zawartości
w Constantine: 0,575 „ = 17,7% „ „

Już z powyższego wynika dostatecznie jasno, że Constantine jest więc rozpuszczalną od fosforytu krajowego.

Przechodzimy obecnie do metody konwencyjnej i Robertsona: Pierws przewiduje 5 *g* substancji i 10 *g* kwasu cytrynowego + 500 H_2O. W n szym wypadku oznacza to

przy krajowym nieomal 8,5 krotny nadmiar kwasu
„ Constantine tylko 3,7 „ „ „

Przy metodzie Robertsona zaś przy 2 *g* substancji + 20 *g* kwasu cytryn wego + 1000 H_2O oznacza to po analogicznem przeliczeniu

dla krajowego aż **42,5** krotny nadmiar kwasu
„ Constantine tylko 18,5 „ „ „

Stwierdziwszy powyższe należy uprzytomnić sobie elementarne zasa o równowadze, a z góry będzie jasne, że z Constantine przy tych metoda rozpuści się ilościowo biorąc więcej $Ca_3P_2O_8$ — z powodu wyższej teg zawartości, — relatywnie zaś mniej — z racji mniejszego nadmiaru kwa cytrynowego — oraz, że przy metodzie Robertsona różnice te będą mniejs aniżeli przy konwencyjnej. Stwierdzają to także rezultaty opublikowany prac, nie przynoszą zatem nic nowego. Nie posiadają atoli w tej form żadnej ścisłej wartości porównawczej, a interpretacja stwierdzonej relatywn wyższej pozornie rozpuszczalności fosforytów krajowych w kierunku dowo

a wyższości nad zagranicznemi — jest przeholowana, lub zgoła chybiona. Twierdzenia takie należy niniejszym stanowczo sprostować.

Chcąc zaś wogóle i ściśle porównywać, należy wpierw wytworzyć dla obu miarodajnych składników równe warunki w myśl powyżej przytoczonego równania, czyli innemi słowy w naszym wypadku nie wolno odważać brutto równych ilości fosforytów o różnej zawartości $Ca_3P_2O_8$, lecz trzeba stosować tylko: albo różne ilości $Ca_3P_2O_8$ albo też odpowiednie ekwiwalenty kwasu cytrynowego. Tak zatem odpowiadać będzie przy metodzie konwencyjnej

5 *g* krajowego — 2,1735 *g* Const.
wzgl. 5 „ Constantiny — 11,5030 „ krajowego

a przy metodzie Robertsona

2 *g* krajowego — 0,8691 *g* Constantine
wzgl. 2 „ Constantine — 4,6011 „ krajowego.

Stosując zaś wagę fosforytów brutto, t. j. po 5 *g* substancji przy konwencyjnej a po 2 *g* przy metodzie Robertsona będzie ekwiwalentem dla 10 *g* wzgl. 20 *g* kwasu cytrynowego dla krajowych — 23,0056 wzgl. 46,0112 *g* kwasu dla Constantine.

Poniżej podane są rezultaty prób rozpuszczalności, przeprowadzonych pod tym kątem widzenia. Próby zużytych fosforytów przygotowano przez przesiewanie przez sito Kahla (120 włókien na 1″) i mielenie pozostałości naprzemian, aż cała próba ca 150 *g* przeszła przez sito. Kwas cytrynowy osuszano przed odważaniem go przez ogrzewanie przy 70—75° *C* aż do wagi stałej. Wytrząsanie uskuteczniano przez ½ godziny przy 15° *C* w kołowrotku mechanicznym, sączono zaś pod pompą wodną. Rezultaty podane oznaczają średnią z 2 wytrząsań równoległych.

TAB. I.

Metody konwencyjne: 10 *g* kw. cytryn. + 500 H_2O przez ½ godz.

	Odważono *g*	Ogólna zawartość $Ca_3P_2O_8$ *g*	Rozpuściło się $Ca_3P_2O_8$ *g*	Stosunek rozpuszcz. ogólnego %
a	Krajowego 5 0	1,414	0,6380	45,12
	Constantine 2,1735	1,414	0,8286	58,60
b	Krajowego 11,5030	3,253	0,9757	30,00
	Constantine 5.0	3,253	1,2394	38,10

TAB. II.

Met. Robertsona: 20 *g* kw. cytryn. + 1000 H_2O przez $^1/_2$ go

	Odważono *g*	Ogólna zawartość $Ca_3P_2O_8$ *g*	Rozpuściło się $Ca_3P_2O_8$ *g*	Stosunek rozpuszcz. do ogólnego w %
a	Krajowego 2,0	0,5656	0,5158	91,2
a	Constantine 0,8691	0,5656	0,5287	93,6
b	Krajowego 4,6011	1,3012	1,022	77,1
b	Constantine 2,0	1,3012	1,1267	86,6

TAB. III.

Met. Konwencyjna: po 5 *g* substancji + 500 H_2O przez $^1/_2$ godz.

Odważono *g*	Ogólna zawartość $Ca_3P_2O_8$ *g*	Rozpuściło się $Ca_3P_2O_8$ *g*	Stosunek rozpuszcz. do ogólnego w %
Krajowego: 5.0 kw. cytryn.: 10.0	1,414	0,6380	45,12
Constantine: 5.0 kw. cytryn.: 23,0056	3,253	1,8837	57,90

TAB. IV.

Met. Robertsona: po 2 *g* substancji + 1000 H_2O przez $^1/_2$ godz.

Odważono *g*	Ogólna zawartość $Ca_3P_2O_8$ *g*	Rozpuściło się $Ca_3P_2O_8$ *g*	Stosunek rozpuszcz. do ogólnego w %
Krajowego: 2.0 kw. cytryn.: 20.0	0,5656	0,5158	91.2
Constantine: 2.0 kw. cytryn.: 46.0112	1,3012	1,2205	93.8

W końcu sporządzono z Constantyny przez dodanie do niej neutralnej substancji (8,641 *g* Constantine + 11,309 *g* kwasu krzemowego) Constantinę rozcieńczoną, odpowiadającą co do swej zawartości $Ca_3P_2O_8$ ściśle fosforytowi krajowemu, i poddano ją metodzie konwencyjnej i Robertsona. Próby te w zasadzie są tylko modyfikacją prób z tab. I a i II a. Rezultaty, poniżej podane, są też odpowiednio analogiczne.

TAB. V.

Substancja: Constantine rozcieńczona.

Metoda	Odważono g	Ogólna zawartość $Ca_3P_2O_8$ g	Rozpuściło się $Ca_3P_2O_8$ g	Stosunek rozpuszcz. do og lnego w %
Konwencyjna: 10 *gr* kw. cytr. + 500 H_2O przez $1/2$ godz.	5.0	1,414	0,8441	59.7
Robertsona: 20 *gr* kw. cytr. + 1000 H_2O przez $1/2$ godz.	2.0	0,5656	0,530	93.7

Wyczerpawszy w powyższy sposób wszystkie możliwe kombinacje porównawcze, dochodzi się wciąż do tego samego, z teorją zgodnego rezultatu, i stwierdza się, że — o ile tylko zastosowuje się sprawiedliwe warunki — Constantine posiada wyższą rozpuszczalność — względnie i bezwzględnie — w kwasie cytrynowym aniżeli fosforyty krajowe Rachowskie. Nie wyklucza to możliwości odkrycia jeszcze fosforytów krajowych o wyższej jakości.

Równocześnie atoli wyłania się z toku wyłuszczanych powyżej rozważań przekonanie, że metody dla analitycznego stwierdzania rozpuszczalności kwasu fosforowego z fosforytów w kwasie cytrynowym, tak konwencyjna jak i Robertsona — w swej dotychczasowej formie są nieracjonalne.

Rozpatrywanie i rozstrzyganie zaś kwestji, czy i w jakim stopniu rozpuszczalność w kwasie cytrynowym, stwierdzona powyższemi metodami, odpowiada przyswajalności kwasu fosforowego z fosforytów surowych w glebie, — nie leży już zgoła w ramach metod czysto chemicznych.

Laboratorjum Tow. Akc. Dr. Roman May w Starołęce pod Poznaniem.

Listopad 1927.

W. KĄCZKOWSKI.

WYTYCZNE DLA BADANIA TRWAŁOŚCI WYFARBOWAŃ NA ŚWIATŁO.

Proces płowienia wyfarbowań, znany od czasów przedhistorycznych, dotychczas nie doczekał się naukowego wyjaśnienia. Wszelkie dotychczasowe wysiłki nie potrafiły rzucić światła na przebieg procesu, który sam przez się jest bardzo złożony, a dla przemysłu posiadał dotąd jedynie, jeśli się tak wolno wyrazić, znaczenie tylko negatywne. Dlatego też nie poświęcano mu do ostatnich czasów tyle czasu i pracy ile innym badaniom.

Płowienie wyfarbowań jest zależne od bardzo wielu czynników. W pierwszej linji zależne jest od budowy chemicznej barwnika, wszakże w tej dziedzinie mamy tylko obserwacje ułamkowe, nie pozwalające na wyprowadzenie prawideł ogólnych. W bardzo znacznym stopniu jest ono zależne od pod-

łoża, na którem barwnik został osadzony. Dla przykładu można zaznaczy że barwniki zasadowe, które na włóknie wykazują zaledwie nieznaczną trw łość na światło, osadzone na podłożu mineralnem mogą konkurować z na trwalszemi barwnikami. Tak więc wpływ podłoża na trwałość barwnika je bardzo duży. Niewątpliwie odgrywa tu rolę wpływ chemiczny podłoża lu jego produktów rozkładu. Ztąd jednak należy wyprowadzić dalsze przyp szczenie, że trwałość wyfarbowania zależna jest również od rodzaju apret Dotychczas nie udało się osiągnąć jednolitego stanowiska naukowcó w orzeczeniu, czy proces płowienia ma charakter utleniający czy odtleni jący. Wobec tego, że przypuszczać należy wpływ podłoża na przebieg pr cesu — można oczekiwać występowania obydwóch procesów, ew. naw jednocześnie.

Największą trudność dla chemika stanowi fakt, że proces ten prz biega niezmiernie wolno i w ciągu tego długiego czasu warunki zewnętrzn zmieniają się ciągle. Uniemożliwia to w pewnej mierze prowadzenie bada porównawczych i wogóle utrudnia wszelkie wnioskowanie. Mogą bowie odgrywać rolę czynniki które ze względu na znikomą ich ilość mogą by dla analityka nieuchwytne. Fakt np., że nad morzem barwniki płowie znacznie silniej niż w głębi lądu — nasuwa przypuszczenie, że w płowieni współdziałają minimalne ilości jodu, znajdującego się w powietrzu, czy t w postaci jodu wolnego, czy może jego jakichś czynnych związków. Prz analogję powinien być uwzględniony wpływ środowiska miejskiego, w kt rem znaczną ilość różnych związków wykrywano w powietrzu. Dalej ni wątpliwy wpływ wywiera kurz, unoszący się w powietrzu, który napewno ni pozostaje bez wpływu na trwałość wyfarbowania. Znana jest różnica pomi dzy wystawieniem próby na światło pod szkłem lub bez przykrycia. W wa runkach przeprowadzania doświadczenia bez pokrycia szkłem niewątpliwi dominującą rolę odgrywają procesy rozkładowe włókna pod wpływem wi goci, światła (promienie ultrafjołkowe są zatrzymywane przez szkło) i innyc czynników. Doświadczenia wykazały, że wystawiona na wpływ pogod wełna znika częściowo bez śladu już po kilku miesiącach, a przy krótsze działaniu zewnętrzne części włókna nabierają odmiennych własności fa biarskich, zmieniają swą zasadowość. Wreszcie nie bez wpływu jest i ozo który w minimalnych ilościach stale znajduje się w powietrzu.

Jako pewne potwierdzenie przypuszczenia, że podłoże odgrywa duż rolę w trwałości wyfarbowań na światło, można przytoczyć fakt, że jasn wyfarbowania w jednakowym czasie silniej tracą na barwie, niż wyfarbo wania ciemne. I dla jednych i dla drugich bowiem włókno jednakową iloś produktów rozkładu wydziela i mniejsza ilość barwnika, utrwalonego n włóknie, prędzej może być przez tę ilość produktów rozkładu zniszczona

Dalej należy wspomnieć, że i w pozornie jednakowych warunkach otc czenia samo światło dzienne różny wpływ na płowienie wywiera. Znany

st wśród kolorystów fakt, że światło wiosenne a nie letnie najsilniejszy stopień płowienia wywołuje. Jest rzeczą niezbadaną, czy w powietrzu wiosennem, podczas budzenia się przyrody do życia, nie znajdują się jakieś nieznane potężne chemicznie składniki, które i na płowienie wpływ wywierają. Latem wpływ słońca jest również bardzo silny — zimą najsłabszy. Wiemy również, że w górach wpływ światła jest znacznie silniejszy, niż na nizinach. Moglibyśmy tłomaczyć to sobie dopływem większej ilości promieni ultrafjołkowych, niezatrzymywanych przez parę wodną i kurz powietrza. Wreszcie podkreślić należy, że w oznaczaniu trwałości wyfarbowań na światło zauważono znaczną różnicę w działaniu bezpośrednich promieni słonecznych i światła odbitego lub rozsianego. Dlatego też niektóre fabryki wystawiają próby do naświetlenia w oknie północnem. Niedość jednak. Oznaczenia, jakie wykonywaliśmy w chrometrze Ostwalda w różnych warunkach światła wykazały, że barwa światła rozsianego (a więc dobór fal światła o różnej długości) jest bardzo różna i zależna nie tylko od tego, czy są chmury, czy ich niema, ale i od tego, jakie to są chmury i jaka jest pora dnia. Jeżeli z faktem tym zwiążemy ostatnie badania nad wpływem światła na wyfarbowania i uwzględnimy, że trwałość wyfarbowania zależną jest nietylko od natężenia światła, ale i od rodzaju jego, to przekonamy się, jak kruchą podstawą badawczą jest światło dzienne.

Wreszcie należy jeszcze wspomnieć, że barwniki mogą być podzielone na cztery grupy: na płowiejące równomiernie od fal świetlnych wszelkiej długości, oraz na płowiejące najsilniej od fal krótkich, średnich lub długich.

Rozwiązując zagadnienie ujednostajnienia badania trwałości wyfarbowań na światło, Niemiecki Związek Kolorystów pominął milczeniem te sprawy zasadnicze, a narzucił jedynie skalę porównawczą barwników, które dla oceny winny być porównawczo naświetlane; w Niemczech istnieje duże zaufanie do fabryk barwników, które w wielkich swych laboratorjach próby wykonywują i dlatego niema tam tak ostrej potrzeby dokładnej normalizacji badania. Jeżeli ta sprawa jest podnoszona, to raczej ze względu na eksport; nie słyszałem również, aby zagadnienie to było przez kogokolwiek tak ujęte, jak to poniżej postaram się przedstawić.

Sądzę, że światło dzienne nie może być przyjęte za podstawę do porównywania trwałości wyfarbowań na światło. Chaotyczny nawał obserwacyj, które w krótkości wzmiankowałem wyżej, dowodzi nam, że światło dzienne jest zmienne, a więc jako jednostka, jako sprawdzian, przyjęte być nie może. Ma ono i inne, powiedziałbym wtórne, cechy ujemne: jego siła płowiąca jest tak słabą, że barwniki trwalsze wymagają miesięcy na ustalenie porównawcze ich trwałości. Nie mówiąc już o tem, że tak długi okres badawczy jest nie do przyjęcia dla producentów, którzy musieliby bardzo długi okres czasu czekać na decyzję o dobroci ich towaru, w okresie tych kilku tygodni czy miesięcy odgrywają rolę wpływy uboczne, czy to nasycenie powietrza pewnemi składnikami, czy też procesy rozkładowe włókna.

Jest dla mnie rzeczą niewątpliwą, że za sprawdzian trwałości wyfarbowań na światło musi być przyjęte światło sztuczne o dużem natężeniu, tak aby rezultaty można było otrzymać np. już po jednej dobie naświetlania. W ten sposób otrzymałoby się trwałość zasadniczą, przyczem prawdopodobnie trzeba ją będzie ustalać nietylko dla każdego podłoża oddzielnie, ale również dla podłoża w normalny sposób obrobionego, gdyż w ten sposób uniknie się wahań, wywołanych przez różną obróbkę włókna. Do tak otrzymanych norm trzeba będzie wprowadzać, po przeprowadzeniu odpowiednich badań, współczynniki, objaśniające, jak np. dane wyfarbowanie będzie się zachowywać na pobrzeżu morza, w górach, w wilgoci i t. d.

Co się tyczy prac przygotowawczych do opracowania takiej metody, to przyznać należy, że będą one dość długie, choć specjalnie wysokich kosztów nie przewiduję.

Najpoważniejszą sprawą jest wybranie odpowiedniego źródła światła. Niestety pod tym względem doświadczenie nasze jest dość skromne. Nie chcę na tym miejscu wnikać w zbyt daleko idące szczegóły, wszakże kilka wytycznych chciałbym narzucić.

Bardzo reklamowaną dla tych badań była lampa kwarcowa. Posiada ona jednak w stosunku do światła słonecznego zbyt dużo promieni ultrafjołkowych i dla tego bez filtra szklanego czy wodnego nie będzie mogła być użytą. Próby nad zastosowaniem takich filtrów winny być przeprowadzone. W os atnich czasach wprowadzone zostały na rynek lampy punktowe „Osram“ i „Philips“. Dotychczas wykonywano je o stosunkowo niskiej mocy świetlnej, ostatnie modele jednak są bardzo mocne i mogłyby znaleźć tu zastosowanie, o ile ich trwałość okaże się wystarczającą. Dotychczasowe bowiem doświadczenia w naszym Zakładzie z lampami dla prądu stałego firmy „Osram“ wykazały z trudnych do uchwycenia przyczyn małą bardzo trwałość tych lamp. Natomiast co do charakteru i światła, to dały one rezultat zupełnie zadawalający. Wreszcie wspomnieć by należało o tem, że w literaturze były wzmianki i o innych typach lamp do tegoż celu, nie udało nam się jednak nawiązać kontaktu z ich producentami.

Po ustaleniu norm zasadniczych trwałości na światło koniecznem byłoby zapoznanie się z zależnością trwałości na światło od tych czynników o których wyżej wspominałem, poczynając od najłatwiej uchwytnych do najbardziej złożonych, a więc od mocy wyfarbowania, rodzaju podłoża (włókna), czystości włókna, wzgl. nasycenia włókien różnymi odczynnikami, budową barwnika i t. d. Wreszcie konieczne byłyby zestawienia porównawcze z próbami wystawionemi na działanie światła w normalnych i specjalnych warunkach (powietrze górskie, morskie, fabryczne i t. p.). Dopiero po zebraniu tego materjału doświadczalnego możnaby wyprowadzić prawidła ogólne.

Sprawa oceny stopnia płowienia wreszcie jest równorzędnem zagadnieniem, związanem bezpośrednio z zagadnieniem oznaczania barwy. Wymaga

...bnych metod pracy i omówienie jego rozwiązania wykracza poza ...matu.

... Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej.

J. TROJAN.

STUDJUM PORÓWNAWCZE NAD DEKSTRYNAMI ZAWARTEMI W SŁODKIM I ODFERMENTOWANYM ZACIERZE GORZELNICZYM.

Procesy chemiczne, na których opiera się otrzymywanie alkoholu w gorzelniach, a więc scukrzanie skrobi amylazą zawartą w wyciągu słodowym i fermentacja powstających produktów rozkładu, nie dochodzą nigdy do końca, lecz pozostawiają pewną ilość dekstryn, wahającą się w granicach 0,3—0,7% dla normalnie prowadzonych zacierów.

Ilość ta odpowiada w przybliżeniu 2—5% użytej do reakcji skrobi.

Z cyfr tych wynika, że amylolityczne działanie słodu nie zatrzymuje się na wytworzeniu około 75% maltozy i 25% dekstryn, jak wymagają tego badania prowadzone nad poznaniem tego procesu, lecz dochodzi znacznie dalej. Proces ten, jak wykazują analizy zacierów słodkich, u których stosunek maltozy do dekstryn ma się zwykle jak 3 : 1, przebiega więc w dalszym ciągu podczas fermentacji.

Problem działania amylazy na skrobię, jak też powstające podczas tego procesu produkty rozkładu, mimo wieloletnich intenzywnych badań, nie zostały jeszcze w zupełności zbadane. Kwestja, czy skrobia w ilości tylko 75%, czy też całkowicie do 100% zostaje rozłożona amylazą na maltozę, wymaga jeszcze dalszych doświadczeń. Otrzymywanie bowiem z jednej strony w produktach ostatecznego działania amylazy na skrobię t. zw. „dekstryny granicznej", identyfikowanej przez Pringsheima z „trihexozanem"[1]), wydaje się z tego powodu rzeczą niezupełnie wyjaśnioną, że ta dekstryna graniczna za każdym razem jej wydzielenia[2]), tak między sobą różniła się w własnościach fizycznych i chemicznych, że trudno ją uważać za ostateczny produkt tego samego procesu z tą samą substancją wyjściową. Wielką przeszkodą w rozwiązaniu tej kwestji jest stan kolloidalny tej dekstryny, a co zatem idzie wielka trudność w otrzymywaniu bezwzględnie czystych produktów i brak pewności, czy ma się do czynienia z substancją jednolitą, czy też z mieszaniną dekstryn w różnym stopniu odbudowanych.

---

[1]) H. Pringsheim u. A. Baiser: Biochem. Z. **148**, 336, (1924).
[2]) H. Pringsheim u. W. Fuchs: Ber. **56**, 1762 (1923).
Lintner u. Kirtschner: Z. angew. Chem. **36**, 119 (1923).
R. Kuhn: Ann. **443**, 1, (1925).

Z drugiej strony, wyniki otrzymywane w ostatnich czasach [1]), w kt rych skrobia działaniem amylazy zostaje prawie w zupełności rozłożona maltozę, przeczą jakoby istnieniu dekstryny granicznej. Jednak metody w ty wypadkach stosowane, jak z cytowanej krytyki wynika [2]), nie dają jeszcze bez względnej pewności, że ostatecznym produktem rozkładu była jedynie maltoz

Porównując wyniki, otrzymywane przy doświadczeniach prowadzony na drodze laboratoryjnej, jakoteż w praktyce fabrycznej, widzimy, że rozkła amylolityczny skrobi jest w drugim wypadku bardzo daleko posunięty, ja bowiem na początku zaznaczyłem, ilość niescukrzonych dekstryn wyno 2—5% w stosunku do użytej skrobi. Widocznem zatem jest, że stan ten spowo dowany jest czynnikiem drugim wchodzącym tu w grę t. j. wpływem drożdży

Zmniejszanie się ilości dekstryn podczas przebiegu fermentacji wska zuje na postępujący w dalszym ciągu rozkład amylolityczny skrobi. Tłuma czenie bowiem tego zjawiska odfermentowywaniem wprost dekstryn prze drożdże jest nieprawdopodobnem, ponieważ nie stwierdzono dotychczas, b drożdże gorzelnicze dekstryny odfermentowywały [3]). Również badania prze prowadzone w tutejszym Instytucie [4]) temu zaprzeczają i jak jeszcze zoba czymy, wyniki niniejszej pracy. Zjawisko tego docukrzania tłumaczyć możem na dwóch drogach, — albo usuwanie przez fermentację maltozy, która ja pewne badania wskazują, hamuje działanie amylazy, ułatwia prowadzeni dalej procesu amylolitycznego, albo też proces ten spowodowany jest obec nością czynnika aktywującego działanie amylazy t. zw. „komplementu“ [5]), po wpływem którego działaniu temu ulega także dekstryna graniczna i zostaj rozłożoną na maltozę.

O ile weźmiemy pod uwagę drugi sposób tłumaczenia tego proces docukrzania, to czynnikiem decydującym w tym wypadku będą drożdż i będzie on zależał od obecności w nim wspomnianego aktywatora amylazy Liczne prace Pringsheima w tym kierunku prowadzone wykazują, że wszystkie przez niego brane pod uwagę rasy drożdży komplement ten po siadają. Badania przeprowadzone w tutejszym Instytucie nad zastosowanien drożdży winiarskich do ruchu gorzelni doświadczalnej dawały w rezultaci zaciery zupełnie normalnie odfermentowane, a co zatem idzie wskazywałyby na obecność i w tym typie drożdży „komplementu“ aktywującego działani amylazy. Wprawdzie początkowo otrzymywano niedokładnie odfermentowan

---

[1]) Karrer: Einführung i. d. Chemie d. polymeren Kohlenhydrate 1925 40—42.
[2]) H. Pringsheim: Die Polysaccharide, 1923, 147.
[3]) H. Euler u. P. Lindner: Chemie d. Hefe u. d. alkoholischen Gärung 203—204
[4]) A. Joszt i J. Trojan: Przemysł chem. **11**, 317 (1927).
[5]) H. Pringsheim u. W. Fuchs: Ber. **56**, 1762 (1923).
H. Pringsheim u. Schmalz: Biochem. Z. **142**, 108 (1923).
H. Pringsheim u. Baiser: Biochem. Z. **148**, 336 (1924).
H. Pringsheim u. G. Otto: Biochem. Z. **173**, 399 (1926).

przez pozostawianie w nich dużej ilości dekstryn, jednak badania [...]a kierunku prowadzone wykazały, że jakość użytych w tym wypadku [...]dży nie powinna mieć wpływu na zatrzymywanie wspomnianych dekstryn [...] zacierach, co zresztą w zupełności pokrywało się z dalszemi doświadczeniami technicznemi.

Wspomniane więc pomyślne próby techniczne dla swego potwierdzenia i oświetlenia otrzymanych wyników, wymagały jeszcze przeprowadzenia odpowiednich prób laboratoryjnych nad zbadaniem dekstryn pozostawionych w zacierach odfermentowanych drożdżami gorzelniczemi i winiarskiemi, a zarazem zapoznanie się z procesem docukrzania na dekstrynach zacieru słodkiego przy pomocy samej amylazy, jak też amylazy i odpowiednich drożdży. Ostateczne więc rozwiązanie tego problemu pociągało za sobą wydzielenia z przytoczonych zacierów gorzelniczych dekstryn (o ile to jest możliwe) w czystym stanie i na nich dopiero zbadania wpływu amylazy, jak też i tych ras drożdży, które w doświadczeniach technicznych były u yte i to nad działaniem zawartego w nich „komplementu", jak też f rmentacją żywymi komórkami.

Część doświadczalna.

Opisane poniżej doświadczenia przeprowadziłem z następującemi materjałami wyjściowymi:

1) Zacier słodki: 18,4° Bllga, 11,97% maltozy, 2,87% dekstryn.

2) Zacier odfermentowany drożdżami gorzelniczemi (Rasa XII): 1,3° Bllga odferm. pozorne, 3,9° Bllga odferm. rzeczywiste, 0,8% maltozy, 1,2% dekstryn.

3) Zacier odfermentowany drożdżami winiarskiemi („Nr. 3" tutejszego Instytutu): 1,3° Bllga, odferm. pozorne, 3,8° Bllga odferm. rzeczywiste, 0,7% maltozy, 1,05% dekstryn.

Zacier słodki odebrałem po ukończeniu scukrzenia w kadzi zaciernej. Po dokładnem przesączeniu terylizowałem go przez 3-krotne półgodzinne ogrzewanie w łaźni wrzącej w jednodniowych odstępach czasu, poczem zadałem go czystą kulturą drożdzy rasy XII celem usunięcia maltozy. Zaciery odfermentowane pobrałem po przeprowadzeniu fermentacji przed ich odpędem. Jak wskazują analizy tych zacierów, dobrałem je w ten sposób, by odfermentowania ich były jednakowe (1,3° Bllga), a tem samem ułatwiały porównawcze analizy dekstryn. Dla powstrzymania dalej idącej fermentacji zadałem je toluolem.

Wydzielenie dekstryn ze wszystkich 3 gatunków zacierów przeprowadziłem w zupełnie identyczny sposób.

Zacier zagęszczałem w próżni (ok. 15 *mm.* Hg.) do około 30° Bllga, a otrzymany gęsty syrop zadawałem alkoholem do koncentracji 40% obj. i wstawiałem do łaźni wodnej na 80° C na przeciąg 1—2 godzin. Po osty-

gnięciu i wydzieleniu się wszystkich substancji nierozpuszczalnych w t. koncentracji alkoholu, opadniętą frakcję odsączałem. Przesącz zaś po powtórnem zagęszczeniu do poprzedniego stężenia zadawałem znów alkoholem do 60%. Postępując dalej w ten sam sposób wydzieliłem jeszcze frakcje przy 80 i 95% alkoholu.

Frakcję I, przy koncentracji 40% alkoholu, jako wolną od dekstryn, odrzucałem, ponieważ w tak nizko procentowym alkoholu wszystkie bardziej odbudowane dekstryny są rozpuszczalne.

W dalszym procesie oczyszczania dekstryn starałem się użyć metody stosowanej przez Lintnera [1]), a więc oczyszczania przy pomocy octanu ołowiu i taniny. Rezultat jednak tych prób nie był zadawalniający. Przedewszystkiem wydzielający się osad był w stanie tak drobnych zawiesin, że przez najbardziej gęste sączki nie dawał się oddzielić. Dopiero użycie znacznego nadmiaru powyższych odczynników dawało możność łatwego sączenia. W tym jednak wypadku otrzymałem ogromne ilości osadów przez wydzielanie się związków taniny z ołowiem i mimo użycia nadmiaru octanu ołowiu, co widocznem było przy nasycaniu roztworu siarkowodorem, dekstryny tą drogą otrzymane, nawet po wydzieleniu ich alkoholem, zawierały jeszcze znaczne ilości taniny. Dlatego zdecydowałem się użyć samego octanu ołowiu, który dany w pewnym nadmiarze powodował powstawanie osadów łatwo dających się sączyć.

Otrzymane więc w powyżej opisany sposób frakcje surowych dekstryn rozpuszczałem we wodzie i zadawałem roztworem zasadowego octanu ołowiu. Przesącz poddawałem jeszcze działaniu siarkowodoru, celem wydzielenia nadmiaru ołowiu. Otrzymany w ten sposób, do odsączeniu PbS, roztwór dekstryn przedstawiał się jako płyn zupełnie klarowny i lekko tylko na żółto zabarwiony przy frakcjach po 60 i 80%-owym alkoholu. Przy ostatniej frakcji zabarwienie roztworu było nieco ciemniejsze. Z roztworów tych wydzielałem następnie dekstryny przez zagęszczenie ich w próżni i wlewanie do 15-krotnej ilości 96% alkoholu. Wytrącając frakcje ostatnie, musiałem użyć alkoholu 99%-ego i to w większ j ilości, ponieważ wraz z spadkiem koncentracji alkoholu o parę tylko stopni wydzielały się dekstryny w stanie silnie gumowatym, trudnym do zebrania i przemycia.

Zastosowana w cytowanej pracy Lintnera metoda dalszego oczyszczania dekstryny przez rozpuszczanie jej w pirydynie nie mogła być także użytą, otrzymane bowiem dekstryny w tym odczynniku się nie rozpuszczały. Próby robione przy tej sposobności wykazały, że wszystkie otrzymane frakcje dekstryn rozpuszczają się w glicerynie, jednak własność ta nie mogła być użytą jako podstawa do oczyszczania tych dekstryn, ponieważ wraz z dekstrynami rozpuszczały się również całkowicie zawarte w nich zanieczyszczenia.

[1]) Lintner u. Kirschner: Z. angew. Chem. **36,** 119 (1923).

Dalsze kilkakrotnie przeprowadzane frakcjonowanie otrzymanych dekstryn wykazało, że frakcja po 60%-ym alkoholu da się w zupełności od dekstryn oddzielić przez wytrawianie 60%-ym alkoholem. Pozostają zaś jedynie zanieczyszczenia natury przeważnie nieorganicznej. Otrzymany więc roztwór dekstryn w 60%-ym alkoholu włączyłem do frakcji następnej, którą jak też i ostatnią poddałem jeszcze kilkakrotnemu frakcjonowaniu. Po przeprowadzeniu tych doświadczeń otrzymałem z każdego zacieru po dwie frakcje: I od 60—80% alkoholu, II od 80—95% alkoholu. W niższych koncentracjach wszystkie otrzymane dekstryny były rozpuszczalne.

Ponieważ bliższe zbadanie tych dekstryn wykazało jeszcze silne zanieczyszczenia związkami nieorganicznymi (6—8% popiołu) poddałem je kilkudniowej dializie, po której po ponownem zagęszczeniu roztworu w próżni, wytrąciłem dekstryny alkoholem i wysuszyłem do stałej wagi w aparacie próżniowym Abderhaldena w 100° C i przy 1—10 *mm*. Hg.

Ilość otrzymanych frakcji podaje tablica I.

TABLICA I.

Zacier słodki.		Zacier odfer. Rasa XII		Zacier odfer. Rasa Nr. 3.	
Frakcja I *g*	Frakcja II *g*	Frakcja I *g*	Frakcja II *g*	Frakcja I *g*	Frakcja II *g*
58	8	22	9	14	8

Wymienione ilości dekstryn otrzymałem z 4 litrów zacieru słodkiego i z 5 litrów każdego zacieru odfermentowanego.

Wyosobnione i oczyszczone frakcje dekstryn poddałem analizie na skręcalność optyczną (w 1% roztworze, przy 20° C), siłę redukcyjną met. Bertranda, zawartość popiołu, węgiel i wodór.

Zebrane wyniki podaje tablica II.

TABLICA II.

Dekstryny		% popiołu	Siła reduk. w % pozornej maltozy „Rm“	$\alpha_D^{20^\circ}$	Analiza elementarna po uwzględnieniu popiołu. % *C*	% *H*
Zacier słodki	Frakcja I	1,83	15,89	165,1°	42,25	6,45
	„ II	1,73	27,23	147,7°	42,15	6,41
Zacier odferm. XII	„ I	2,91	22,90	136,7°	42,63	6,30
	„ II	3,20	29,81	121,1°	42,30	6,42
Zacier odferm. „Nr. 3“.	„ I	3,15	21,07	119,8°	42,38	6,38
	„ II	3,82	29,01	109,0°	41,05	6,46

Tak scharakteryzowane dekstryny poddałem teraz porównawczym pr.
nad działaniem samej amylazy, jak też amylazy i „komplementu" róż.
drożdży ze wszystkiemi otrzymanemi frakcjami. Jako czynnika amylolity
nego użyłem 5%-go świeżego wyciągu słodowego, sporządzonego ze suche
słodu gorzelniczego. Do doświadczeń nad komplementem użyłem 3 gatunkó
drożdży, a to: Drożdży gorzelniczych rasy XII, drożdży winiarskich przech
wywanych w tutejszym Instytucie pod znakiem „Nr. 3" i drożdzy prasow
nych. Dwa pierwsze gatunki otrzymałem przez rozmnożenie czystej kultu
na zacierze gorzelniczym, którą następnie przemyłem destylowaną wod
odcentryfugowałem i oddzieliłem główną ilość wody na pompie. Roztwo
„komplementu" sporządzałem według Pringsheima: 2 *g*. drożdży rozci
rałem przez parę minut z toluolem, następnie przeniosłem do kolby mi
rowaj na 50 cm^3 i dopełniłem wodą do marki.

Wszystkie doświadczenia przeprowadziłem w temper. 37° C, w term
stacie wodnym (±0,2°) i przy $p_H = 5$ (4,97—5,04) przez dodatek cytrynian
sodowego.

Do doświadczeń tych użyłem następujących roztworów:

I. Dekstryny z wyciągiem słodowym.

II. Dekstryny z wyciągiem słodowym i „komplementem" drożdży rasy X

III. Dekstryny z wyciągiem słodowym i „komplementem" drożdży „Nr. 3"

IV. Dekstryny z wyciągiem słodowym i „komplementem" drożdży pr
sowych.

Odważałem około 0,3 *g* dekstryn w kolbie miarowej na 50 cm^3, dod
wałem 10 cm^3, 5%-go wyciągu słodowego, 10 cm^3, cytrynianu sodoweg
($p_H = 4{,}97$) i dla roztworów od II do IV odpowiedniego roztworu „kom
plementu" w ilości 10 cm^3. W ten sposób napełnione kolbki uzupełniałe
wodą do marki, dodając jeszcze parę kropel toluolu jako środka dezyn
fekcyjnego.

Prócz tego sporządziłem dla każdego roztworu roztwór kontroln
w ten sam zupełnie sposób bez dekstryn.

Siłę redukcyjną oznaczałem metodą Bertranda w 5 cm^3, podanyc
wyżej roztworów.

Wyniki podają tablice od III—VIII. Cyfry umieszczone w tych tabli
cach są średniemi z każdorazowo przeprowadzonych podwójnych oznaczeń

Dekstryny zacieru słodkiego.

TABLICA III.

Frakcja I.

Koncentracja dekstryny 0,6%. Temperatura 37° C. $p_H = 4,97$ (cytr. sod. 10 cm^3).

Czas trwania reakcji	Roztwór I Rm	Roztwór II Rm	Roztwór III Rm	Roztwór IV Rm
0^h	15,89	15,79	16,02	15,81
24^h	74,79	76,20	—	76,61
72^h	89,64	91,78	91,05	87,00
120^h	102,10	100,00	102,30	99,84
Poprzedni wynik po uwzg. popiołu	104,00	101,8	104,2	101,7

TABLICA IV.

Frakcja II.

Koncentracja dekstryny 0,6%. Temper. 37° C. $p_H = 4,97$ (cytr. sod. 10 cm^3).

Czas trwania reakcji	Roztwór I Rm	Roztwór II Rm	Roztwór III Rm	Roztwór IV Rm
0^h	27,23	27,40	27,31	27,20
24^h	61,0	71,87	63,63	60,0
72^h	78,61	85,44	82,49	84,47
120^h	91,65	94,80	89,56	97,70
Poprzedni wynik po uwzg. popiołu	93,2	96,4	91,1	98,6

Dekstryny zacieru odfermentowanego drożdżami rasy XII.

TABLICA V.

Frakcja I.

Koncentracja dekstryny 0,6%. Temper. 37° C. $p_H = 5,00$ (cytr. sod. 10 cm^3).

Czas trwania reakcji	Roztwór I Rm	Roztwór II Rm	Roztwór III Rm	Roztwór IV Rm
0^h	22,88	22,96	22,81	22,62
24^h	28,00	48,72	49,26	49,11
72^h	54,10	78,88	80,27	75,15
120^h	54,02	83,08	87,28	75,15
Poprzedni wynik po uwzg. popiołu	55,6	85,5	89,8	77,4

TABLICA VI.

Frakcja II.

Koncentracja dekstryny 0,6%. Temper. 37° C. $p_H = 5,01$ (cytr. sod 10 cm^3).

Czas trwania reakcji	Roztwór I Rm	Roztwór II Rm	Roztwór III Rm	Roztwór IV Rm
0^h	29,75	29,81	29,96	29,91
24^h	48,20	49,07	66,66	40,72
72^h	56,90	70,70	89,00	63,40
120^h	60,51	83,05	94,13	69,07
Poprzedni wynik po uwzg. popiołu	62,5	85,8	97,2	71,3

Dekstryny odfermentowanego zacieru drożdżami rasy „Nr. 3".

TABLICA VII.

Frakcja I.

Koncentracja dekstryny 0,6. Temper. 37° C. $p_H = 5,04$ (cytr. sod 10 cm^3).

Czas trwania reakcji	Roztwór I Rm	Roztwór II Rm	Roztwór III Rm	Roztwór IV Rm
0^h	21,05	21,21	21,06	21,01
24^h	35,62	33,33	34,20	34,00
72^h	52,73	50,01	57,26	44,77
120^h	66,85	75,32	68,00	62,90
Poprzedni wynik po uwzg. popiołu	69,0	77,7	70,2	64,00

TABLICA VIII.

Frakcja II.

Koncentracja dekstryny 0,6. Temper. 37° C. $p_H = 5,00$ (cytr. sod 10 cm^3).

Czas trwania reakcji	Roztwór I Rm	Roztwór II Rm	Roztwór III Rm	Roztwór IV Rm
0^h	29,08	29,05	29,14	29,12
24^h	41,68	31,32	36,70	47,51
72^h	50,60	45,15	57,81	65,19
120^h	53,78	63,32	57,81	69,27
Poprzedni wynik po uwzg. popiołu	55,9	65,8	60,1	72,0

Umieszczone w rubrykach oznczonych „Rm" cyfry przedstawiają % pozornej maltozy według oznaczonych sił redukcyjnych, po uwzględnieniu siły redukcyjnej oznaczonej każdorazowo dla roztworów kontrolnych.

Przechodząc do dalszych badań miałem na celu kontrolę ostatecznych produktów scukrzania, powstających w warunkach podanych dla poprzednich doświadczeń.

W tym celu odważałem około 2 *g* dekstryn w kolbie miarowej na 25 *cm* dodawałem 5 cm^3 5⁰/₀ wyciągu słodowego, 5 cm^3 cytrynianu sodowego i wody do marki kolby. Tak sporządzony roztwór poddawałem 120 godzinnemu scukrzaniu w temperaturze 37° C, zastosowując więc ten sam okres czasu scukrzania, temperaturę i p_H, jak przy poprzednich doświadczeniach. Scukrzone w ten sposób roztwory poddawałem następnie dializie przez 24 godzin. Otrzymany dializat badałem na siłę redukcyjną i skręcalność optyczną, obliczając całą substancję na maltozę na podstawie oznaczonej siły redukcyjnej i wyliczałem następnie odpowiadający tej względnej maltozie właściwy kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji.

Wyniki zawiera tablica IX.

TABLICA IX.

Dekstryny	Frakcje	Siła redukcyjna w 5 cm^3 Cu *mg*	malt. *mg*	α w 20° *C*	%-wa zawartość poz. maltozy	α_D w 20° *C*
Zacieru	I	46,63	42,3	1,16°	0,846	137°
słodkiego	II	34,32	30,8	0,62°	0,616	101°
Zacieru	I	48,13	43,7	1,00°	0,874	114°
odferm.						
Rasą XII	II	24,1	21,8	0,48°	0,436	111°
Zacieru						
odferm.	I	34,62	31,2	0,67	0,624	108°
Rasą 3						

Pozostałość w djalizatorze poddawałem jeszcze kilkudniowej dializie przy częstem zmienianiu wody, poczem badałem ją także na siłę redukcyjną i skręcalność optyczną przeliczając następnie wyniki, jak w tablicy IX.

Otrzymane wyniki zebrałem w tablicy X.

TABLICA X.

Dekstryny	Siła redukcyjna w 5 cm^3 Cu *mg*	malt. *mg*	α w 20° *C*	%-wa zawartość pozornej maltozy	α_D w 20° *C*
Zacieru słodkiego					
Frakcja I	21,1	19,0	0,70°	0,38	184°
Zac. odferm.					
Rasa XII. Frak. I	27,3	24,6	1,35°	0,492	275°
Zac. odferm.					
Rasa XII. Frak. II	17,6	15,4	0,69°	0,308	221°
Zacier odfer.					
Rasa 3. Frak. I	23,32	21,0	1,01	0,42	241°

Frakcji II zacieru odfermentowanego rasą 3 z powodu małej ilości m terjału nie użyłem do doświadczeń.

Rozwijając dalej problem oddziaływania drożdży gorzelniczych (Rasa XI i drożdży winiarskich („Nr. 3") na wyosobnione dekstryny przy równocz snem działaniu amylazy przeprowadziłem próby fermentacyjne ze wszystkiem frakcjami dekstryn, używając do tego celu naczyniek Eichhorna z następu jącymi roztworami:

I. 0,5 *g* dekstryn odważyłem w kolbce miarowej na 25 cm^3, dodają 5 cm^3 5%-go wyciągu słodowego, 5 cm^3 cytrynianu sodowego ($p_H = 4,97$ i wody do kreski kolby.

II. Roztwór kontrolny przygotowałem w ten sam sposób bez dekstryn

Prócz tego dla dekstryn zacieru słodkiego przeprowadziłem próby od fermentowywania ich z samemi drożdżami bez dodatku amylazy, używają tej samej koncentracji dekstryn, jak w roztworze I. Wyniki zebrane są w ta blicach XI i XII pod liczbą roztworu III.

Same doświadczenia przeprowadzałem następująco:

Do czterech naczyniek Eichhorna wprowadziłem po 5 cm^3 roztworu I a do dwóch po 5 cm^3 roztworu II, które to ilości zadawałem następnie 0,5 cm^3 płynu drożdżowego, otrzymanego przez kilkakrotne przepłukiwanie wyjałowioną wodą czystych i świeżych kultur drożdży winiarskich i gorzel niczych, rozmnożonych na zacierze. Przez wprowadzenie rtęci, jako ciecz zamykającej, oddzieliłem w każdym naczyńku po 1,1 *cm* opisanej mieszanin i wstawiłem do termostatu powietrznego na 25° *C*.

Postępowanie to było dla każdej frakcji oddzielnie przeprowadzone. Wyniki podają tablice od XI—XVI.

Dekstryny zacieru słodkiego.

TABLICA XI.

Frakcja I.

Roztwór	Drożdże Rasa	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni: 1	2	3	4	5	6	9	13	16	20	% odferm. po uwzgl. ferm. Rozt. II i popioł
I	XII	1,8	3,3	3,6	3,7	3,7	3,8	4,1	4,3	4,3	4,3	81,5
	3	2,2	3,7	4,0	4,1	4,1	4,1	4,3	4,7	4,7	4,7	81,5
I	XII	2,1	3,5	3,8	3,9	3,9	3,9	4,1	4,2	4,2	4,2	79,4
	3	2,3	3,7	4,0	4,2	4,3	4,5	4,7	4,9	4,9	4,9	85,1
II	XII	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	—
	3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	—
III	XII	—	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	—
	3	—	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	—

TABLICA XII.

Frakcja II.

Roztwór	Drożdże Rasa	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni 1	2	3	4	5	7	10	12	16	20	% odferm. po uwzgl. ferm. Rozt. II i popioł.
I	XII	2,5	3,2	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,8	3,8	3,8	70,6
	3	2,3	3,0	3,2	3,3	3,3	3,5	3,6	3,6	3,6	3,6	68,4
I	XII	2,5	3,3	3,6	3,6	3,7	3,8	3,8	3,9	3,9	3,9	72,6
	3	2,2	3,1	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,8	3,8	3,8	72,6
II	XII	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	—
	3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	—
III	XII	—	—	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	—
	3	—	—	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	—

Dekstryny zacieru odfermentowanego drożdżami rasy XII.

TABLICA XIII.

Frakcja I.

Roztwór	Drożdże Rasa	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni 1	2	3	4	5	7	10	13	16	20	% odferm. po uwzgl. ferm. Rozt. II i popioł.
I	XII	0,3	1,0	1,5	2,0	2,2	2,4	2,6	3,0	3,1	3,1	54,7
	3	0,8	1,1	1,6	2,4	2,5	2,8	3,0	3,3	3,3	3,3	52,6
I	XII	0,6	1,2	1,9	2,2	2,5	2,6	2,6	2,7	2,9	3,0	52,6
	3	0,9	1,5	2,3	2,5	2,6	2,7	2,9	3,1	3,2	3,2	50,6
II	XII	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—
	3	0,3	0,5	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	—

TABLICA XIV.

Frakcja II.

Roztwór	Drożdże Rasa	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni 1	2	3	4	5	7	10	13	16	20	% odferm. po uwzgl. ferm. Rozt. II i popioł.
I	XII	0,7	1,1	1,2	1,3	1,3	1,3	1,5	1,6	1,8	1,9	29,5
	3	1,0	1,3	1,6	1,7	1,7	1,7	1,8	2,0	2,2	2,2	31,6
I	XII	0,7	1,0	1,1	1,3	1,3	1,3	1,4	1,7	1,8	1,8	27,4
	3	0,9	1,2	1,5	1,7	1,7	1,7	2,0	2,1	2,1	2,2	31,6
II	XII	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	—
	3	0,3	0,5	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	—

Dekstryny zacieru odfermentowanego drożdzami rasy „Nr. 3".

TABLICA XV.

Frakcja I.

Roztwór	Drożdże Rasa	Ilość cm^3 CO^2 wydzielonych w ciągu dni 1	2	3	4	5	7	9	12	16	20	% odferm. po uwzgl. ferm. Rozt. II i popiol
I	XII	0,5	0,7	1,1	1,6	1,9	2,1	2,2	2,4	2,6	2,8	46,3
	3	0,5	0,8	1,0	1,1	1,6	2,0	2,1	2,3	2,5	2,5	40,0
I	XII	0,5	0,7	1,2	1,6	1,8	2,0	2,1	2,4	2,7	2,8	46,3
	3	0,5	0,8	1,0	1,1	1,5	1,9	2,1	2,4	2,6	2,6	42,1
II	XII	0,2	0,2	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	—
	3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	—

TABLICA XVI.

Frakcja II.

Roztwór	Drożdże Rasa	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni 1	2	3	4	6	9	12	16	20	22	% odferm. po uwzgl. ferm. Rozt. II i popiol
I	XII	0,3	0,5	0,6	0,6	0,8	1,4	2,0	2,3	2,4	2,4	45,0
	3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,1	2,0	2,1	2,4	2,4	45,0
I	XII	0,3	0,5	0.6	0,7	0,8	1,3	2,0	2,1	2,2	2,2	40,0
	3	0,3	0,5	0,6	0,8	1,1	2,0	2,1	2,3	2,3	2,3	42,5
II	XII	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	—
	3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	—

Do doświadczeń zebranych w tablicy XVI wziąłem 0,4212 *g* dekstryn na 25 cm^3 roztworu I, a nie jak normalnie w poprzednich próbach 0,5 *g* odpowiednich dekstryn.

Omówienie wyników.

Jak z części doświadczalnej wynika, otrzymanie dekstryn w stanie oczyszczonym z zacierów gorzelniczych napotkało przedewszystkiem na te trudności, że nie można było do tego celu użyć metody Lintnera, w której oparcie się na rozpuszczalności dekstryn w pirydynie stanowiło bardzo prosty sposób pozbycia się wielu ubocznych zanieczyszczeń. Dekstryny przezemnie otrzymane, w tym odczynniku się nie rozpuszczały. Musiałem więc do dalszego oczyszczania użyć wielokrotnego frakcjonowania alkoholem, po pozbyciu się głównej ilości zanieczyszczeń przy pomocy octanu ołowiu. Po przeprowadzeniu tego frakcjonowania otrzymałem po dwie frakcje z każdego gatunku zacieru, a to I-szą przy koncentracji 60—80%, II-gą przy 80—95% alkoholu.

...ozdział ten miał na celu prócz przeprowadzenia oczyszczenia także ...ejsze poznanie tych dekstryn i porównanie ich przy jednakowej rozpu-...zalności w alkoholu. W końcu oczyszczania zastosowałem dializę, w celu usunięcia reszty zanieczyszczeń. Jak jednak tablica II wskazuje, nawet i tą drogą nie zdołałem w zupełności uwolnić dekstryn od domieszek natury nieorganicznej.

Porównanie własności otrzymanych frakcyj dekstryn w stosunku do rozpuszczalności ich w alkoholu świadczy, że czynnik ten nie jest decydującym o stanie odbudowy i charakterze dekstryny. Frakcje dekstryn zacieru słodkiego otrzymane przy tej samej koncentracji alkoholu, co frakcja zacierów odfermentowanych, różnią się znacznie w wszystkich własnościach. Porównanie ich siły redukcyjnej, skręcalności optycznej, zachowania się wobec działania amylazy, wreszcie odfermentowania pod wpływem drożdży i czynnej amylazy, wykazuje, że ma się do czynienia z zupełnie innemi dekstrynami. Analogiczne zaś frakcje zacierów odfermentowanych za wyjątkiem skręcalności optycznej w innych własnościach bardzo do siebie się zbliżały.

Omawiając w dalszym ciągu cyfry tablicy II, otrzymane na drodze analizy elementarnej $^0/_0$ C i H_2 wykazują, po uwzględnieniu popiołu, stosunek normalny dla węglowodanów. Obliczając teoretycznie dla $(C_6 H_{10} O_5)$ $C = 44{,}42^0/_0$, $H_2 = 6{,}22^0/_0$ i dla $(C_{12} H_{22} O_{11})$ $C = 42{,}08^0/_0$, $H_2 = 6{,}48^0/_0$, widać, że wyniki analiz wydzielonych dekstryn wahają się między tymi procentami. Wyjątek stanowi $^0/_0$ C (41,05) frakcji II dekstryn zacieru odfermentowanego drożdżami rasy 3, odbiegający od podanych cyfr.

Przechodząc teraz do omówienia działania amylazy, to jak wynika z tablicy III, frakcja I dekstryn zacieru słodkiego już pod wpływem samej amylazy zostaje w przeciągu 5 dni w zupełności rozłożona na maltozę. Twierdzenie to popierają wyniki zebrane w tablicy IX, w których z obliczenia siły redukcyjnej i skręcalności optycznej widać, że jedynym cukrem powstającym podczas tego rozkładu jest maltoza. Frakcja II tych dekstryn (tablica IV) wykazuje nieco niższe wyniki obliczone w procentach pozornej maltozy, w każdym jednak razie bardzo wysokie i blizkie zupełnego scukrzenia. Bardziej odporne na działanie amylazy okazują się dekstryny zacierów odfermentowanych (tablice V—VIII, roztwór I), przyczem należy podkreślić małe różnice w wynikach poszczególnych frakcyj dekstryn otrzymanych z dwóch różnych zacierów odfermentowanych.

Zastosowanie aktywującego działania „Komplementu“ w przeważnej ilości wypadków wpływa dodatnio na przebieg scukrzenia. W kilku wypadkach widoczne jest nawet znaczne podwyższenie procentów pozornej maltozy. Różnice w działaniu „komplementów“ trzech użytych gatunków drożdży są wprawdzie widoczne i w poszczególnych wypadkach różnią się między sobą

w ostatecznym wyniku obliczonym w $^0/_0$ pozornej maltozy, jednak różnice te są zmienne i niecharakterystyczne dla któregoś z wymienionych gatunków.

Kontrola ostatecznych produktów rozkładu wywołanego działaniem amylazy wykazuje, jak z tablicy IX wynika, że jedynie pierwsza frakcja dekstryn zacieru słodkiego daje w rezultacie jedynie maltozę. Obliczona bowiem z siły redukcyjnej przeliczonej na maltozę $\alpha_D = 137^0$ dla dializatu tej frakcji po przeprowadzeniu scukrzenia, wskazuje tylko nieznaczne odchylenie od właściwej skręcalności optycznej maltozy $= 138{,}5^0$. Wszystkie inne frakcje dają przy tych obliczeniach skręcalność optyczną znacznie niższą, wskazującą na obecność w produktach rozkładu cukru innego niżej polaryzującego, którym najprawdopodobniej jest glukoza. Cukier ten bowiem w wielu już wypadkach został w pewnej ilości wykrywany przy rozkładzie dekstryn amylazą. Nie mając dostatecznej ilości dekstryn nie mogłem przeprowadzić dokładnej analizy tego cukru. Jeżeli więc przyjmiemy, że przyczyną spadku skręcalności optycznej jest glukoza, to obliczenia w tym kierunku przeprowadzone wskazują, że ilość jej waha się w granicach 15—20$^0/_0$.

Cyfry tablicy X pokrywają się z wynikami zebranymi w tablicach od III do VIII, w których za wyjątkiem frakcji I dekstryn zacieru słodkiego inne frakcje wykazują bardzo wysoką właściwą skręcalność optyczną, obliczoną z siły redukcyjnej przeliczonej na pozorną maltozę. Zjawisko to świadczy o znacznej jeszcze ilości dekstryn nierozłożonych działaniem amylazy. Wprawdzie i frakcja I dekstryn zacieru słodkiego daje w tych obliczeniach nieco wyższy α_D jak maltoza, znacznie jednak niższy w porównaniu z innemi frakcjami, co wskazuje na nieznaczną tylko domieszkę dekstryn w dializowanym roztworze.

Przechodząc w dalszym ciągu do omówienia wyników otrzymanych przez równoczesne działanie amylazy i żywych drożdży rasy gorzelniczej (XII) i winiarskiej (3), widzimy ten sam stosunek, jaki był przy działaniu samej amylazy. Frakcja I dekstryn zacieru słodkiego zostaje najdalej odfermentowana (około 85$^0/_0$ w stosunku do wziętej substancji), frakcja II dekstryn tego zacieru wykazuje odfermentowanie nieco niższe. Frakcje dekstryn zacierów odfermentowanych są słabiej odfermentowywane, przyczem różnice pomiędzy niemi są nieduże, poza funkcją drugą dekstryn zacieru odfermentowanego drożdżami rasy XII, u której procenty odfermentowania są niższe.

Wreszcie, jak tablice XI i XII wykazują, drożdże, tak rasy gorzelniczej, jak i winiarskiej, nie odfermentowują same bez działania amylazy dekstryn zacieru słodkiego.

Porównując wyniki oddziaływania obu ras drożdży, tak w kierunku działania ich, jako jedynie aktywatorów amylazy, jak też w stanie żywym w obecności amylazy na wyosobnione dekstryny, to należy stwierdzić, że nie można się dopatrzeć żadnej różnicy, któraby charakteryzowała jeden lub drugi gatunek. Tak pod względem intenzywności fermentacji, jak też w pro-

ı odfermentowywania dekstryn zachowują się jednakowo. Jak na po- u zaznaczyłem, czynnikiem wpływającym na złe odfermentowywanie za- .ów jest pozostawianie w nich dużej ilości dekstryn niescukrzonych. twierdzenie, że działanie obydwóch ras drożdży na wyosobnione dekstryny zacierów gorzelniczych jest identyczne w % odfermentowywania otrzy- anej ze scukrzenia tych dekstryn maltozy, tak w ciągu, jak i przy końcu ej reakcji, pozwala na postawienie obu tych ras drożdży na jednym poziomie użyteczności ich w gorzelni. Wyniki te zresztą potwierdzają tylko odpo- wiednie doświadczenia techniczne, w których tak odfermentowywania za- cierów, jak i wydatki spirytusu przy zastosowaniu wymienionych ras drożdży były jednakowe.

Przechodząc w końcu do omawianego na wstępie docukrzania zacierów gorzelniczych podczas fermentacji, to z otrzymanych wyników widać, że że proces ten możemy wytłumaczyć bez brania pod uwagę aktywującego działania „komplementu“ amylazy zawartego w drożdżach. Samo usunięcie produktów rozkładu skrobi, jakim jest maltoza, co uskuteczniłem przez wy- osobienie dekstryn z zacieru słodkiego, wystarczało, by amylaza w dalszym ciągu scukrzała owe dekstryny i przeprowadzała je w zupełności na maltozę. Okres jednak 3-dobowej fermentacji, jak wykazują próby laboratoryjne, tak podczas samego scukrzania, jak i w przeprowadzanych próbach fermentacyj- nych, jest za krótki, by reakcja dochodziła do końca. Dlatego pozostawione w zacierach odfermentowanych dekstryny po wyosobnieniu ulegały jeszcze w dalszym ciągu scukrzaniu pod wpływem amylazy. Pewną odporność tych dekstryn na działanie amylazy, a więc niedoprowadzania scukrzenia do końca, tak jak to miało miejsce w dekstrynach zacieru słodkiego, można jedynie tłumaczyć niekorzystnemi warunkami dla działania amylazy podczas fermen- tacji, a więc nieco za wysoką koncentracją jonów wodorowych ($p_H = 4{,}0$— 4,5) i nizką jak na działanie amylazy temperaturą, a co za tem idzie nie- zupełnie normalnym przebiegiem reakcji, zdążającym w kierunku zupełnego rozkładu na maltozę.

Zestawienie.

1) Z jednego gorzelniczego zacieru słodkiego i dwóch odfermentowa- nych, jednego drożdżami gorzelniczemi (Rasa XII), drugiego winiarskiemi (Rasa „Nr. 3“), wyosobniono po dwie frakcje dekstryn.

I-szą przy koncentracji 60—80% obj., drugą przy 80—95% alkoholu.

2) Frakcje dekstryn zacieru słodkiego różniły się znacznie od analo- gicznych frakcyj zacierów odfermentowanych. Jednakowe frakcje zacierów odfermentowanych, za wyjątkiem skręcalności optycznej, były do siebie w innych własnościach bardzo zbliżone.

3) Dekstryny zacieru słodkiego pod wpływem samej amylazy zostawały prawie w zupełności scukrzone. Większą odporność wykazywały dekstryny

zacierów odfermentowanych, u których działanie amylazy nie dochodził[o] do końca.

4) Ostatecznym produktem rozkładu amylolitycznego w przypadk[u] I frakcji dekstryn zacieru słodkiego była maltoza, u wszystkich innych frakcy[j] stwierdzono obecność innego cukru niżej polaryzującego.

5) „Komplement" drożdży wpływał dodatnio na przebieg reakcji scu[-] krzania, przyczem nie stwierdzono większych różnic w działaniu w tym kie[-] runku 3 ras drożdży, a to: Gorzelniczych rasy XII, winiarskich rasy „Nr. 3" i prasowanych.

6) Drożdże gorzelnicze, jak też i winiarskie nie odfermentowują dek[-] dekstryn zacieru słodkiego bez obecności czynnej amylazy.

7) Przeprowadzone próby fermentacyjne wykazały zupełnie jednakow[e] działanie drożdży gorzelniczych i winiarskich na wyosobnione dekstryn[y] przy równoczesnem działaniu amylazy.

JWPanu Prof. Dr. A. Josztowi za udzielenie mi tematu do powyż[-] szej pracy, jak też za szereg cennych wskazówek i rad składam gorące po[-] dziękowanie.

Zusammenfassung.

1) Es wurden aus einer süssen, sowie zwei vergorenen Brennereimaischen je zwei Dextrinarten mittels zwei verschiedener Alkoholkonzentrationem abgesondert. Von obigen vergorenen Maischen war eine auf Brennereihefe XII, die andere auf Weinhefe „Nr. 3" ge[-] führt worden.

2) Die aus süsser Maische erhaltenen Dextrinarten zeigten wesentliche Unterschiede von denen, die aus vergorenen Maischen erhalten waren. Dagegen waren analogische Dextri[-] narten aus beiden vergorenen Maischen in allen ihren Eigenschaften sehr verwandt, ausser ihrer optischen Drehung (die wiederum verschieden ausfiel).

3) Die Süssmaischedextrinen verfielen bei Amylaseeinwirkung fast gänzlicher Verzuc[-] kerung, dagegen erwiesen Dextrinfraktionen der vergorenen Maischen obiger Einwirkung grösseren Widerstand.

4) Bei der amylolytischen Hydrolyse ergab die erste Teilfraktion des Süssmaische[-] dextrins nur Maltose, wobei alle anderen Teilfraktionen neben Maltose noch eine zweite Zuckerart von geringerer optischer Drehung lieferten.

5) Das „Komplement" der Hefe begünstigt die Amylaseeinwirkung. Drei verwendete Heferassen (Brennereihefe XII. Weinhefe „Nr. 3" und Presshefe) zeigten keine wesentlichen diesbezüglichen Unterschiede.

6) Bei Abwesenheit von Amylase findet eine Vergärung der Süssmaischedextrinen weder mit Brennerei, noch mit Weinhefe statt.

7) Bei Anwesenheit von Amylase zeigen die Brennerei — und Weinhefe in Vergärung der erhaltenen Dextrinarten keine Unterschiede untereinander.

Pracownia Instytutu Technologji Rolniczej Politechniki Lwowskiej w Dublanach.

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMJI UMIEJĘTNOŚCI.

Na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 4. 4. 1927. Czł. K. Dzieński przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z p. St. Dzięcielewskim p. t.: *„O związkach pochodnych α-benzylonaftalinu“* (I).

Sulfonując α-benzylonaftalin w niskiej temperaturze zapomocą kwasu siarkowego lub kwasu chlorosulfonowego otrzymuje się pochodną sulfonową innego typu niż według metody P. Miquela (Bull. de la Soc. Chim. de Paris, **26**, 2, 1876) w temp. 130°—140°. Podczas gdy kwas pochodny sulfonowy, otrzymany przez autorów, jest sam ciałem krystalicznem i tworzy sole wszystkie, bardzo pięknie krystalizujące, związek powstający przy sulfonowaniu α-benzylonaftalinu w wyższej temperaturze, nie wykazuje ani sam, ani też w postaci swych soli, wyraźnej zdolności do krystalizacji. Pierwszy ze wspomnianych związków był przedmiotem bliższych badań w tej pracy, przyczem po scharakteryzowaniu go w stanie wolnym i w postaci typowych pochodnych, jak np. soli *Na*, *Ba*, *Pb*, oraz chlorku (pt. 104°) i amidu (pt. 164°—165°) udało się go przemienić przez podstawienie grupy sulfonowej hydroksylową, zaPomocą stopu alkalicznego, w odpowiedni α-benzylo-hydroksynaftalin czy α-benzylonaftol (igły o pt. 125°—196°).

Bliższe badania nad tą ostatnią substancją wykazały, że tworzy się ona również, wycho. dząc z α-naftolu, przez wprowadzenie w rdzeń naftalinowy jego drobiny grupy benzylowej. Wobec tego, że ten sam związek otrzymuje się z jednej strony z połączenia o znanem położeniu α grupy benzylowej (I → II → III), z drugiej zaś z innego połączenia o wiadomem znów położeniu α grupy hydroksylowej (IV → III), można stwierdzić charakter jego strukturowy jako α-benzylo-α-hydroksy-pochodnej naftalinu (III).

$$\underset{\text{(I)}}{C_{10}H_7-CH_2C_6H_5(\alpha)} \longrightarrow \underset{\text{(II)}}{C_{10}H_6} \begin{cases} CH_2 . C_6H_5(\alpha) \\ SO_3H \end{cases}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{(IV)}}{C_{10}H_7-OH(\alpha)} \longrightarrow \underset{\text{(III)}}{C_{10}H_6} \begin{cases} CH_2C_6H_5(\alpha) \\ OH(\alpha) \end{cases}$$

Działaniem soli dwuazowych pochodnych benzolu względnie naftalinu otrzymuje się, jak stwierdzono w toku dalszych badań, bardzo piękne barwiki azowe o żywych odcieniach, nierozpuszczalne w alkaljach. Zważywszy, że jedynie tylko te połączenia typu α-naftolu tworzą barwiki azowe, odznaczające się brakiem zdolności rozpuszczania się w alkaljach, u których położenie α, ich rdzenia naftalinowego (w stosunku do grupy hydroksylowej w położeniu α_1) jest zajęte, grupy: benzylowa, hydroksylowa muszą zajmować względem siebie w drobinie badanego α-benzylo-α-hydroksynaftalinu te właśnie położenia: α_1—α_2 tj. tzw. położenia „isonuklearne“ α rdzenia naftalinowego, nie zaś „heteronuklearne“. Stąd wynika, że połączenie to należy określić jako 1-benzylo-4-hydroksynaftalin, produkt zaś wyjściowy dla jego syntezy jako kwas 1-benzylo-4-naftalinosulfonowy.

Praca zawiera nadto opis różnych przemian α_1-benzylo-α_2-hydroksynaftalinu i ich produktów, jak np. estrów: acetylowego i benzoilowego, eteru metylowego, pochodnej nitrozowej oraz licznych barwników azowych, pochodnych typu benzolo-azo-naftalinu i azonaftalinów.

Na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 2. 5. 1927. Czł. J. Zawidzki przedstawia pracę p. Alfonsa Krausego p. t: *„O octanach żelazowych“*.

Celem scharakteryzowania octanów żelazowych przeprowadzono badania nad układem: hydrogel wodorotlenku żelazowego/kwas octowy w temp. 20°C które wykazały, że mamy tutaj

do czynienia z typową, zahamowaną reakcją chemiczną, przy której chemosorbcja, adsorbc peptyzacja i reakcja chemiczna kolejno po sobie następują. W układzie tym jedynym zwi kiem chemicznym jest prawdopodobnie jednooctan zasady sześciooctano-trójżelazowej Wei land'a i Gussmann'a. Istnienie tej zasady wynikało też z układu, na podstawie znalez nego punktu izoelektrycznego octanu żelazowego. Stałą dysocjacji zasady octanu-żelazow oszacował autor na rząd wielkości 10^{-13}.

Na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 4. 7. 1927. C L. Marchlewski przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z p. L. Kwiecińskim p. *„Absorbcja nadfiołkowego światła przez węglowodany"*.

Praca autorów nawiązuje do poprzednich badań nad absorbcją światła nadfiołkowe przez d-galaktozę. Obecnie badano d-glikozę, d-lewulozę i cukier mleczny. Zupełnie czys glikoza nie wykazuje absorbcji selekcyjnej, podobnie jak d-galaktoza, wbrew twierdzen Purvisa, a ostatnio Niederhoffa. Można było wykazać, że smuga, zaobserwowana prz wspomnianych autorów, znika w miarę tego, jak postępuje proces oczyszczania preparatu. T samo odnosi odnosi się do cukru mlecznego. Natomiast u lewulozy stwierdzono smugę a sorbcyjną, której maximum natężenia odpowiada długości fali 2800 Å. Atoli zauważono, natężenie smugi male e w miarę postępującego oczyszczania preparatu i że preparat ze sła smugą może przemienić się po ponownej krystalizacji w preparat ze smugą o natężen większem, co nasuwa przypuszczenie, że czyszczenie przez samo krystalizowanie nie prowad w przypadku lewulozy do bezwzględnie czystego preparatu. Ustalenie smugi abstrakcyjn w widmie lewulozy nie może być wobec tego uważane za rozstrzygnięte ostatecznie.

KSIĄŻKI NADESŁANE DO REDAKCJI.

Sach- und Formelregister des Chemischen Zentralblatts fü 1925 und 1926. Postępów badawczych w dziedzinach granicznych, dotychczasowy schema tyczny sposób rejestrowania nie mógł już objąć, bo jakżeż sklasyfikować ciała takie jak wita miny lub fermenty, gdy nieznamy wogóle żadnych elementów ich budowy, a o ich istnieni wnosimy jedynie z pewnych działań biologicznych. Tu należało pójść nowemi drogami. Uczy nili to Dr. Maksymilian Pflücke i Dr. Ernest Behrle w nowym rejestrze zacytowanym w na główku. Rejestr ten podaje wyczerpująco wszystkie referowane prace, uszeregowane w spo sób zupełnie nowy. Biolog, technolog, specjalista w chemji fermentacyjnej lub barwnikarskie który dotąd mozolnie musiał wyszukiwać rozproszone szczegóły, teraz z łatwością znajdzi literaturę, która go zajmuje. Przeszło stu współpracowników Chem. Zentralblatt podaje roczni przeszło 33.000 referatów z około pięciuset czasopism ukazujących się we wszystkich języ kach świata. W nowym rejestrze poszczególne wiadomości podane są podług rzeczowych ko lejności jak: pochodzenie, otrzymanie i oczyszczenie, analiza i t. p., a pozatem powiązane s obfitemi odnośnikami z innemi danemi. Takie poszczególne dane ujęte są dalej pod wspólnem nagłówkami w zwarte grupy, gdzie odrazu znaleść można to, czego się szuka, np. leki, olejk eteryczne, paliwa, enzymy. Ten układ, a zarazem druk poglądowy pozwalają odrazu obja materjał referowany. Tak np. pod nagłówkiem „Witaminy" znajdujemy: 1) wszystkie witamin (A—E), 2) awitaminozy, 3) preparaty witaminowe, pod nagłówkiem „leki" także i „specyfiki" farmaceutyczne. Organikowi ułatwia pracę szczegółowy rejestr wzorów przyczem jeszcz osobno należy zwrócić uwagę na spis nazw handlowych „Trivialnamenregister", który ukaza się nakładem „Verlag Chemie" w roku 1926, a przy pomocy którego chemik praktyczny łatwo może wyliczyć skład każdego związku organicznego. Nie mogąc wnikać w dalsze szcze góły, życzę tylko temu dziełu zasłużonych autorów, jaknajwiększej popularności wśród kolegów.

Michał Tennenbaum.

Władysław Vorbrodt. Orjentacyjne doświadczenia polowe z fosforytami polskiemi. Wara. 1927. Skł. gł. w Księgarni Rolniczej. 16 str. 8°.

Władysław Vorbrodt. Wartość nawozowa fosforytów polskich. Lwów. 1927. „Rolnik". 12 str. 16°.

Franciszek Szelągowski. Wpływ siły krytycznej na stateczność prętów zginanych lub ściskanych mimośrodkowo. Warszawa. 1927. „Przegląd Techniczny". Dod. 51. — 14 str. 8°.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

Czyszczenie gazu metodą Burkheisera. — W. BURKHEISER. — *Gas- und Wasserfach*, **69**. *765—771 (1926).*

Metoda ta ma na celu usuwanie z gazu węglowego i wyzyskiwanie amonjaku, cyjanowodoru i siarkowodoru. W dawniejszej swej formie, w pierwszym okresie próbnym, metoda ta była wielokrotnie omawiana w fachowej literaturze [1]). W następnym okresie przekształcono ją gruntownie, usuwając trudności, które okazały się przy jej praktycznem zastosowaniu. Tym usiłowaniom ulepszenia metody, poświęcony jest omawiany artykuł.

Metoda jest następująca: Kondensacja i chłodzenie gazów, wychodzących z pieców, odbywa się w znany sposób. Z wydzielonej wody pogazowej, oddestylowuje się w zwykły sposób amonjak na aparacie kolumnowym i z powrotem wprowadza się go do gazu poza kondensacją, tak, że zimny gaz zawiera całą ilość amonjaku. Następnie usuwa się z gazu siarkowodór i cyjanowodór, co odbywa się w płóczce rotacyjnej (Standard) za pomocą zawiesiny tlenku żelaza i siarki w wodzie zawierającej amonjak. Tu, za pośrednictwem amonjaku wiąże się siarkowodór z żelazem na siarczek, cyjanowodór zaś przetwarza się pod wpływem wielosiarczków amonowych na rodanek amonowy. W drugiej płóczce rozpuszcza się wolną siarkę w formie wielosiarczku, przez wprowadzenie par siarczku amonowego. W ten sposób wszystkie związki z wyjątkiem siarczku żelaza znajdują się w roztworze. Płyn filtruje się, osad siarczku żelaza suszy się i regeneruje powietrzem na tlenek żelaza i siarkę. Tę mieszaninę wraz z wodą amonjakalną wprowadza się ponownie do płóczki pierwszej. Przesącz zawierający wielosiarczak amonowy i rodanek amonowy, po dodaniu odpowiedniej ilości mleka wapiennego, ogrzewa się do 90—95°. Przez to wielosiarczek rozpada się na siarkę i zwykły siarczek, który ulatnia się jako mieszanina amonjaku i siarkowodoru. Pary te, łącznie z amonjakiem, pochodzącym z rozkładu rodanku, wprowadza się do drugiej płóczki w celu rozpuszczenia siarki. Wydzieloną siarkę zbiera się na filtrze i spala. Kwas siarkawy zrasza się roztworem kwaśnego i obojętnego siarczynu amonowego, stykającym się na przemian z kwasem siarkawym i z gazem oczyszczonym, ale zawierającym amonjak. Z roztworu wypada trudniej rozpuszczalny obojętny siarczyn, który odfiltrowany, w ciągu kilku tygodni utlenia się na powietrzu na siarczan. Rodanek wapniowy, wyprażony z węglem w piecach, pod wpływem przegrzanej pary, oddaje rzekomo azot w postaci amonjaku. W ostatniem stadjum prób nie regenerowano suchego siarczku żelaza, lecz ożywiano zawiesinę przedmuchiwaniem powietrza. Dwa schematyczne rysunki objaśniają cały proces.

J. D.

[1]) Gas- u. Wasserfach, **53**, 265 (1910); **54**, 325 (1911); **56**, 324 (1913). Öst. Journ. f. Gasbel. 1912, 341. Zeitschr. V. D. I. 1910, 962.

Studja nad tworzeniem się koksu. — **R. A. MOTT.** — *Journ. Soc. Chem. Ind* **46.** *85—92 (1927).*

W celu wyjaśnienia zlewania się węgla kam. w czasie koksowania, mimo że zawiera on najwyżej 10—15% części topniejących, opiera się autor na obserwacjach Beilby'ego („Surface flow in crystalline solids under mechanical disturbance" Proc. Roy. Soc. 1903 A **72**, 218, oraz „The Aggregation and Flow of Solids" London 1921), który badał zjawiska upłynniania się ciał stałych na powierzchni pod wpływem działań mechanicznych. Tworzenie się koksu spowodowane jest powierzchniowem stapianiem się węgla pod wpływem ciśnienia gazu wytwarzającego się w jego cząsteczkach, łącznie z działaniem rozpuszczającem płynnych produktów rozpadu i wydobywaniem się gazu z koksującej masy. Czem większe jest ciśnienie gazu, tem znaczniejsze jest tworzenie się szklistej masy i tem większą staje się spoistość koksu. Właściwym czynnikiem wiążącym, zarówno przy węglu w bryłach jak i miale, jest siła kohezji. Działanie jej jest przy miale zależne w wysokim stopniu od poprzedniego zwilżenia powierzchni węglowej odpowiedniemi cieczami.

Doświadczenia wykonano z 17 gatunkami węgli angielskich. Załączono szereg fotografij, na których zestawiono serjami uzyskane rozultaty. *J. D.*

Opis metody i obliczenie rentowności przeróbki etylenu z gazu koksownianego na alkohol. — **W. GLUUD i G. SCHNEIDER.** — *Gas- und Wasserfach* **70.** *97—102 (1927).*

Etylen, którego gaz koksowniany zawiera 10 g, nieda się bezpośrednio przemienić na alkohol. Gaz wymaga przedewszystkiem gruntownego oczyszczenia, a następnie wzbogacenia w etylen. Odbywa się to przez 1) oddzielanie smoły, 2) usuwanie cyjanu sposobem rodanatowym, 3) wymywanie siarkowodoru, 4) wypłókiwanie amonjaku metodą pośrednią, 5) wymywanie benzolu, 6) kompresja gazu, 7) wymywanie CO_2 wodą pod ciśnieniem, wodą amonjakalną lub innym sposobem, 8) oziębianie sposobem Lindego lub innym.

W ten sposób otrzymuje się strumień gazu o zawartości około 20% etylenu. Przez dalsze oziębianie można uzyskać gaz złożony z 70% etylenu, 20% metanu i 10% innych składników. W celu otrzymania alkoholu przepuszcza się naprzód gaz przez płóczki wstępne z kwasem siarkowym, który usuwa domieszki (cyklopentadien, acetylen, butadien, propylen, butylen i t. d.). Potem wchodzi gaz do płóczki głównej, napełnionej kwasem siarkowym z katalizatorem i tu absorbuje się etylen. W celu rozłożenia kwasu etylosiarkowego rozcieńcza się kwas wodą. Otrzymany po destylacji 40% alkohol zagęszcza się do 90%. Wyniki prób laboratoryjnych przeliczono na większą skalę i zaprojektowano schemat urządzenia fabrycznego. Obliczenie rentowności wypada dobrze. Artykuł ilustrują 2 szkice. *J. D.*

Wpływ warunków koksowania i dodatków do węgli kam. na własności koksu. — **H. BÄHR i FR. FALLBÖHMER.** — *Gas- u. Wasserfach* **69.** *909—912, 929—932, 943—947 (1927).*

W celu wyjaśnienia zależności cech koksu od różnych, ściśle określonych warunków, koksowano węgiel kam. specjalnie oczyszczony z popiołu, a następnie w tych samych warunkach koksowano go z dodatkiem 3 i 6% Fe_2O_3, 6% SiO_2, 3% Fe_2O_3 i 3% SiO_2, 7% MnO_2, 6% CuO, 6% ZnO. Badanie prób koksowych obejmowało oznaczanie punktu zapalności, temperatury i zdolności reakcyjnej, istotnego i pozornego ciężaru gat. i wytrzymałości na tarcie. Decydujący wpływ na pyrotechniczne i fizykalne własności koksu ma modyfikacja pierwiastkowego węgla. Modyfikacja ta

jest funkcją temp. koksowania. Na zdolność reakcyjną wpływają domieszki działające katalitycznie. Przekonano się, że koks uzyskiwany z węgla bezpopiołowego, w miarę podwyższania temperatury, zmienia znacznie własności pyrochemiczne, co tłumaczy się wzrastającem zgrafitowaniem. Przy dodatkach nieorganicznych najbardziej uderzający jest wzrost zdolności reakcyjnej przy domieszkach żelazowych, manganowych i miedziowych, podczas gdy dodatki cynkowe i kwasu krzemowego nie wywierają wcale, lub małe skutki. Stwierdzono, że powolne ogrzewanie ma mały wpływ na pyrochemiczne zachowanie się koksu, szybkie zaś ogrzewanie, obniża znacznie palność koksu, sporządzanego w niższych temp. Ciążar gat. koksu jest w wysokim stopniu zależny od temp. koksowania. Ponieważ istotny ciężar gatunkowy jest bezpośrednią miarą danej modyfikacji pierwiastkowego węgla, możemy na tej podstawie wnioskować o warunkach, które istniały przy tworzeniu się koksu. Natomiast ciężar pozorny nie wykazuje prawidłowych zależności. Przy doświadczeniach z koksowaniem węgli kam., zawierających żelazo, próbowano stwierdzić, czy w koksie znajduje się ono w formie krzemku czy węglika, lecz nie znaleziono go w żadnej z tych form. W artykule 3 rysunki i 4 tabele. *J. D.*

9. TECHNOLOGJA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

Sposób usuwania grup sulfonowych w pochodnych antrachinonu. — CHARLES MARSCHALK. — *Bull. Soc.Chim. 1927, 943.*

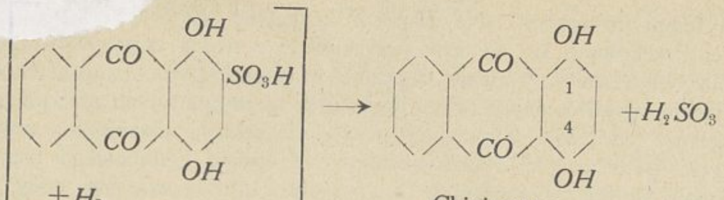
Sposób patentowany we Francji i Niemczech polega na hydrolizie grup sulfonowych w niektórych pochodnych antrachinonu przez proste ogrzewanie w roztworze wodnym z dodatkiem lub bez zasad lub soli alkalicznych. Sposób ten pozwala otrzymywać z łatwością w stanie bardzo czystym i z bardzo dobrą wydajnością niektóre produkty pośrednie, jak np. p-p-diamino — antrarufinę przez odsulfonowanie kwasów dwu- i monosulfonowego. Przemiana kwasu dwusulfonowego dwuamino-antrarufiny (Alizaryny-Safirolu *B*) w kwas monosulfonowy (Alizarynę-Safirol *SE*) była przedmiotem kilku patentów, lecz odsulfonowanie zupełne nie było opisane. Oto kilka przykładów:

I. 1-nę część kwasu leukochinizaryno-dwusulfonowego, otrzymanego przez redukcję kwasu chinizaryno-dwusulfonowego za pomocą hydrosulfitu lub chlorku cynawego, rozpuszczamy w 100 częściach wody gorącej. Dodajemy sody aż do reakcji alkalicznej. Tworzy się zaraz osad chinizaryny, nawet bez dostępu powietrza.

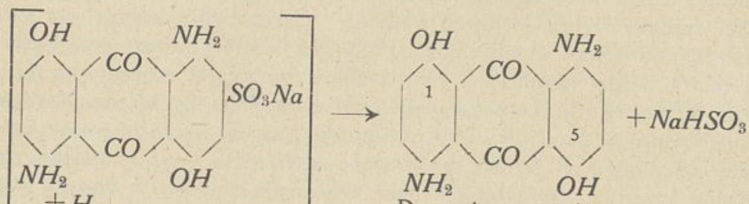
II. 1-nę część soli sodowej kwasu monosulfonowego dwuaminoantrarufiny (Alizaryna-Safirol *SE*) rozpuszczamy w 100 częściach wody gorącej. Redukujemy do leuko-połączenia za pomocą jednej z metod zwanych, np. przez dodanie jednej części hydrosulfitu sodowego. Roztwór niebieski zmienia barwę na czerwono-fioletową. Dodajemy 1 część sody i zagotowujemy bez dostępu powietrza. Dwuaminoantrarufina osadza się zaraz w płatkach fioletowo-niebieskich. Przerywamy reakcję, kiedy płyn się odbarwi. Sączymy, przemywamy, suszymy i krystalizujemy z nitrobenzenu, w którym produkt reakcji całkowicie się rozpuszcza w odróżnieniu od produktu wyjściowego.

III. Rozpuszczamy 1-nę część dwusulfonianu sodowego leuko-chinizaryny w 100 częściach wody, zagotowujemy bez dostępu powietrza. Tworzy się osad, rozpuszczający się na czerwono w kwasie siarkowym stężonym, dający wszystkie reakcje chinizaryny.

Nie wdając się chwilowo w kwestję budowy leukozwiązków, możemy wyrazić mechanizm tej nowej reakcji za pomocą następujących wzorów:



Chinizaryna



Dwuaminoantrarufina

T. S.

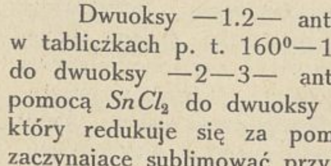
Nowa synteza izoviolantronu (izodwubenzantronu). — CHARLES MARSCHALK. — *Bull. Soc. Chim. 1927, 706.*

Budowa izowiolantronu, odkrytego w 1904 r. przez Bally za pomocą stopienia alkalicznego monochlorobenzantronu została wyjaśniona przez prace R. Scholla i Seera (A. 394, 126). Tym uczonym udało się otrzymać syntetycznie produkt izomeryczny, violantron (dwubenzantron). Izodwubenzantron można również otrzymać z dwubenzoyloperylenu (Zinke i Wolfbauer B. 58, 323, 799). Nasza synteza izoviolantronu z dwubenzoyloperylenu może być dokonana w temperaturze bardzo nizkiej w obecności ciał utleniających w środowisku kwasu siarkowego stężonego. Gdy utleniamy za pomocą dwutlenku manganu w środowisku kwasu siarkowego stężonego i w obecności kwasu borowego przy —10, — 15° *C*, otrzymujemy barwnik kadziowy fioletowy, mający wszystkie własności izoviolantronu. Barwnik ten poddany chlorowaniu w środowisku nitrobenzolowem daje produkt czerwonawo-fioletowy, jeszcze żywszy, niż izoviolantron chlorowany handlowy (fiolet indantrenowy żywy *RR*).

T. S.

Tionylodwuoksy —1.2 i —2.3 antraceny. — A. GREEN. — *Chem. Soc. 131, 554 i Bull. Soc. Chim. 1927, 803.*

Dwuoksy —1.2— antracen, oczyszczony przez połączenie dwuacetylowe kryst. w tabliczkach p. t. 160°—161°. Histazaryny nie można zredukować bezpośrednio do dwuoksy —2—3— antracenu za pomocą *Al—Hg*. Należy ją redukować za pomocą $SnCl_2$ do dwuoksy —2 — 3— antranolu, kryszt. czerw. brunatne p. t. 282°, który redukuje się za pomocą *Al—Hg* do dwuoksy —2—3— antracenu, tabl. zaczynające sublimować przy 260°, p. t. 282°. Działanie $SOCl_2$ na dwuoksy —1—2 i —2—3 antraceny daje tionylodwuoksy —1—2— antracen



kryształy jasno brunatne p. t. 138°—139° (rozkład)

i tionylodwuoksy —2—3— antracen, kryształy, p. t. 188° (rozkład). *T. S.*

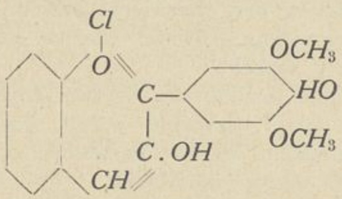
...ntezy barwników oxazynowych. — F. KEHRMANN, E. GRILLET, P. ...AND. — *Helv. Chim. Acta 9, 866 i Bull. Soc. Chim. 1927, 831.*

A. Kondensacja o-amino-m-dwumetyloaminofenolu z ortochinonami. Synteza ...itu nilowego dwumetylowanego. Ten barwnik został otrzymany z bardzo dobrą ...dajnością przez ogrzewanie na kąpieli wodnej, w środowisku alkoholowem, dwuchlorowodorku o-amino-m-dwumetyloaminofenolu z amino —4—β— naftochinonem, jest on identyczny z błękitem nilowym dwumetylowanym, otrzymanym metodą fabryki badeńskiej, ogrzewając nitrozo-dwumetylo-m-aminofenol z α-naftylaminą.

B. Kondensacja dwuetyloamino-o-aminofenolu z ortochinonami. Produkt utlenienia za pomocą powietrza dwuetyloamino-o-aminofenolu w roztworze octowym jest barwnikiem oksazynowym niebieskim. Kondensując chlorowodorek dwuetylo-amino-o-aminofenolu z amino —4— naftochinolem 1.2 otrzymujemy błękit nilowy handlowy, jako chlorowodorek, piękne kryształy zielone z połyskiem metalicznym. Z anilino —4—β— naftochinonem tworzy się błękit nilowy dwuetylo-fenylowy. *T. S.*

Badania nad barwnikami roślinnemi. — P. KARRER i R. WIDMER. — *Helv. Chim. Acta 10, 4 i Bull. Soc. Chim. 1927, 1074.*

Według badań Willstättera i jego współpracowników barwniki czerwone i niebieskie kwiatów i owoców, antocyaniny, są pochodnemi pelargoniny, cyanidyny i delfinidyny. Budowa tych barwników, które są glukozydami, nie jest dokładnie znana. Barwnik wina (oenina) jest podł. Willstättera i Zollingera monoglukozydem oenidyny, którego główny składnik syringidyna na budowę



i daje z *NaOH* w atmosferze *H* floroglucynę i kwas syringowy. W celu otrzymania barwnika wina działamy na winogrona wyciśnięte w ciągu 3 godzin CH_3OH, zawierającym 2% HCl. Przesączamy, przemywamy CH_3OH z 1% HCl i strącamy barwnik eterem.

Badania nad perylenem i jego pochodnemi. — A. ZINCKE, K. FUNKE i N. LORBER. — *B. 60, 577.*

Działanie trójbromofenolu i $AlCl_3$ na perylen w środowisku nitrobenzenowym nie daje pochodnej bromowej, lecz dwuchloro —4—10— perylen $C_{20}H_{10}Cl_2$, igiełki czerwono-brunatne p. t. 287—291°. Ten sam produkt tworzy się działaniem samego $AlCl_3$ na perylen, również działaniem $HCl + CrO_3$ na perylen i PCl_5 na perylen w środowisku nitrobenzenowem. Przez nitrację dwuchloroperylenu otrzymujemy dwunitrodwuchloroperylen $C_{20}H_8N_2Cl_2O_4$. Działanie $AlCl_3 + MnO_2$ na perylen w środowisku nitrobenzenowem daje czterochloroperylen, igiełki czerwono-brunatne p. t. 350°—352°. Działanie PCl_5 na dwunitro- lub tetranitroperylen daje heksachloroperylen $C_{20}H_6Cl_6$ igiełki p. t. 354°. Perylen z $AlBr_3$ w środowisku nitrobenzenowem lub z $HBr + H_2O_2$ daje dwubromo —4—10— perylen, żółto-pomarańczowe igiełki (z ksylolu) p. t. 290°. *T. P.*

...arakrezolu od izomerów. — H. D. GIBBS. — *Am. Soc. 49, 839 i Bull. Soc. Chim. 1927, 669.*

Parakrezol oddziela się od izomerów zapomocą reakcji indofenolowej. Oczyszczenie 1 kg parakrezolu technicznego zostało uskutecznione przez dodanie 100 gr chloroimidu dwuchloro-2-6-chinonu, który daje indofenole z orto- i metakrezolem. Mieszaninę wlewa się do roztworu 10%-go *NaOH*, roztwór niebieski zakwasza się i przepędza się parakrezol z parą wodną. Punkt wrzenia parakrezolu przy 760 mm. leży przy 202°,31. *T. S.*

10. FARBIARSTWO I DRUKARSTWO.

Środki zwilżające. — F. HÖCHTLEN. — *Textilben Wiss. Ind. u. Handel. 8. 349 (1927).*

Do tych należą: środki, zawierające olej turecki, jak n. p. Avirole firmy H. Th. Böhme Tow. Akc. w Chemnitz. Avirol Koll extra zwilża 3 razy lepiej, niż olej turecki. Dla oznaczania stopnia zwilżenia rzuca się włókno (przędzę) na powierzchnię płynu i bada prędkość zanurzenia i czas opadania włókna na dno naczynia. Do środków zwilżających, nie zawierających oleju należą: Tetrakarnit powyższej firmy, jak również fabryki chemicznej Stockhausen i Ska oraz Buch i Landauer Two Akc. w Berlinie. Tetrakarnit jest płynem rozpuszczalnym w wodzie, o ciężarze właśc. około 1. Składa się podł. patentu Freibergera 393781 z mieszaniny różnych zasad pirydynowych i ich soli. Tetrakarnit rozpuszcza oleje i tłuszcze, zwiększa zdolność zwilżającą kąpieli farbiarskiej i jest trwały na działanie kwasów. Może być stosowany z dobrym skutkiem przy barwieniu bawełny, wełny, półwełny i oddaje także dobre usługi w drukarstwie, również można go polecić przy merceryzacji. Wadą jego jest nieprzyjemny zapach.

Egalizal jest produktem białkowym, wytwarzanym przez fabrykę chemiczną Grünau; ma zastosowanie przy barwieniu wełny, dodany do kąpieli farbiarskiej powoduje łatwiejsze, równiejsze i czystsze barwienie, dobre przefarbowanie włókna i powiększa trwałość wyfarbowania na tarcie.

Neomerpina fabryki chemicznej Pott i Ska w Dreźnie składa się z sulfokwasu naftalinu i organicznego rozpuszczalnika dla tłuszczów. Rozpuszcza się w wodzie, w kąpielach alkalicznych i kwaśnych, jest środkiem zwilżającym i równającym. Przedstawia płyn żółto-brunatny. *T. S.*

12. GARBARSTWO, SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI.

Tydzień skóry we Erancji i korzyści uzyskane w nim pod względem chemicznym. — J. BOISSEAU. — *Le Cuir Techn. 1927. 124.*

Opis wystawy nowości chemicznych w zakresie garbarstwa. Autor podnosi, że przemysł chemiczny francuski coraz bardziej specjalizuje się i udoskonala w kierunku zaspokojenia potrzeb przemysłu garbarskiego. Interesujące szczegóły wystawy ekstrakty płynne garbnikowe różnych firm, zwłaszcza z drzewa kasztanowego, ekstrakty w postaci suchej Quebracho, Mimozy, oraz — specjalność francuska — Urunday. Aparaty do rozpuszczania ekstraktów firmy Soc. Anom. La Forestal tanie, zajmujące mało miejsca, łatwe do operowania na prędce z urządzeniami do rozpuszczania na ciepło i pod małem ciśnieniem. Firma Ch. Monner dostarczająca suche quebracho i reprezentująca firmę angielską Humprey Percival Ellis w Londynie wystawia dissolutor, aparat do rozpuszczania pomysłu Noyera. Jest to autoklaw ze stali oło-

wianej pozwalający przeprowadzać proces rozpuszczania na gorąco, ...cim w sposób prędki, tani z wyzyskaniem rozczynów zupełnie odbarwionych. . tawa garbników syntetycznych: Produkty Diatan, Clare Blancil i tp. Ten ostatni pozwala uzyskiwać skóry garbowane mineralnie bez śladów chromu. Fixator, preparat wolny od połączeń mineralnych i żelatyny, ułatwiający utrwalanie się garbników taninowych w skórze i proces suszenia. Preparat Diaclar garbnik syntetyczny wolny od kwasów i substancyj mineralnych. Zwrócić uwagę należy na pojawienie się znów po dłuższym czasie w handlu kwasu masłowego. Firma Soc. Le Ketol operująca metodą Lefranca dostarcza preparat 50 % godny zalecania dla celów odwapniania, utrzymywania kwasowości dla piklu. Soc. An. de mat. col. wystawia cały szereg chemikalij dla garbarstwa, dwusiarczyny, kwasy, hyposulfity, siarczek sodu, siarczan żelaza, dwuchromiany. Okazy barwików Comp. Nat. fosfinowych, fursoli dla farbowania włosia, futer. I. G. Farbenindustrie A. G. wystawia barwiki specjalne „Permeol" dające się stosować zapomocą metody pulweryzacyjnej przy pomocy aparatu Pulve. Preparaty interesujące ze względu na ich własności kryjące, to jest zdolność krycia wad lica. Można niemi barwić na wskróś lub bezpośrednio na licu.

Boston Blackney Co, wystawia preparaty dla wykończania skór na obuwie. Firma Soc. A. T. A. nowy typ garbnika naturalnego pod nazwą „Tannata", który może służyć jako zaprawa przy barwieniu skór. Preparaty „Top fixateurs" utrudniające puszczanie barwików ze skór farbowanych „Seanson" krew preparowana, niegnijąca i nieścinająca się. Interesujące barwiki „Alfco" (Jonson & Co) dobrze kryjące, barwiące jednolicie, bez zalepiania lica. Barwiki „Chromatol" (Soc. St. Denis) nie wymagające utrwalania. Firma Ass. Par. p. Ind. Chim. wystawia serję lotnych rozczynników organicznych interesujących fabrykację werniksów celulozowych tak ważnych obecnie w technice wykańczania skór.

Wystawa przemysłu garbarskiego pt. „Tydzień Skóry" wvkazała żywotność garbarstwa Francji i przemysłów pomocniczych. *K. D.*

Plamy tłuste na skórach i sposoby zaradzenia im. — *Le Cuir Techn. 1927. 30.*

Plamy takie wynikają jużto z natury skór jako skutek nienależytego wyeleminowania tłuszczu naturalnego w pierwszych stadjach fabrykacji lub też z wadliwego składu mieszanin do natłuszczania, albo z ich niewłaściwego stosowania. Metody zaradcze. Tłustość przyrodzona skór. Skóry nadchodzące do garbarni w stanie suchym mogły być suszone w wysokiej temperaturze przez co tłuszcz zawarty w nich ulegając stopieniu przenika dermę na stronę lica. Również i skóry wystawione na działanie słońca przy trzymaniu ich złożonych na ziemi narażone są na uszkodzenia. O ile garbarz nie zauważy na czas odnośnych wadliwości skóry narażony jest przy wykończaniu ich na przykre niespodzianki. Nie ma nato innej rady jak kontrola skór nadchodzących i nieprzyjmowanie dostawy skór zbyt tłustych albo też odtłuszczanie skór takich przed operacią odwłasiania. Jako środek odtłuszczający zaleca się dodawanie do kąpieli namokowej około 1 % ługu sodowego albo siarczku sodu. Czynniki te wywołują zmydlanie tłuszczu, poczem powstałe mydła emulsjonują cholesterynę, która ulega w ten sposób odmyciu. Plamy wynikające z natłuszczania. Są one następstwem nienależytego zemulsjonowania tłuszczu w mieszaninach do natłuszczania ich niejednolitości, albo zastosowania nienależytej, zbyt niskiej temperatury przy suszeniu skór natłuszczanych, wskutek czego tłuszcz nie rozchodzi się jednolicie po całej tkance skóry. Plamy tłuste, powstałe z żółtka od jaja. Można ich uniknąć stosując zdrowe żółtka i mieszaniny żółtka z mąką w odpowiednim stosunku. Plamy tego rodzaju daje się wyeliminować traktując je po farbowaniu skóry czynnikami słabo alkalicznemi. W razie gdy plam jest zbyt dużo, musi się

do czego są jednak odpowiednie instala... ...e nakłada się bibułę i prasuje gorącem żela... ...kaolin, magnezję paloną, pocierając odnośnym pros... ...miejsca tłuste a następnie szczotkując. Można też stosować też do tego celu ... sporządzoną z rozgotowanej masy kartoflanej, gorczycy i terpentyny. Pastą ta... naciera się miejsca splamione, suszy, odkrusza masę i wyciera odnośne miejsc... szmatką zmoczoną w occie. Można wreszcie stosować rozczynniki jak eter, benzynę, terpentynę, dwusiarczek węgla. Duże partje skór splamionych najlepiej oddać do odtłuszczania do fabryk specjalnych, posiadających odpowiednie urządzenia do odtłuszczania.

K. D.

KOMUNIKATY

„Akademickie Koło Borysławian"

we Lwowie, na Nadzwyczajnem Walnem Zgromadzeniu, odbytem w dniu 29 stycznia 1928 r., uczciło świetlaną pamięć Inżyniera Władysława Szaynoka wspomieniem żałobnem, podnosząc wielkie, przedewszystkiem dla gospodarczej potęgi państwa, obywatelskie zasługi, a nadto niecodzienne osobiste zalety Zmarłego.

Następnie w podniosłem nastroju uchwalono jednogłośnie, co następuje:

„Polska Młodzież Akademicka Zagłębia naftowego, zrzeszona w Akademickiem Kole Borysławian we Lwowie, czcząc pamięć ś. p. Inż. Władysława Szaynoka, tak dla Jego wielkich zasług publicznych, jak jako człowieka o nieskazitelnych, godnych, by za wzór nam młodym stawiane były, zasadach, upoważnia Zarząd Koła do:

1) Przesłania imieniem Młodzieży Akademickiej Zagłębia naftowego wyrazów żalu i poczucia niezastąpionej straty wdowie po ś. p. Zmarłym;

2) Złożenia kwoty 25 złotych, mającej zapoczątkować fundusz „Uczczenia trwałej pamięci ś. p. Inżyniera Władysława Szaynoka", w słusznem przekonaniu, że tak poszczególne jednostki, jak instytucje, które ś. p. Zmarły stworzył, zrealizują nasze zamiary.

Kwotę niniejszą złożono w „Banku naftowym" Lwów ul. Leona Sapiehy 3, jako jednej z wielu przez Zmarłego stworzonych instytucyj.

II. Polski Zjazd Naukowej Organizacji.

Polski Komitet Naukowej Organizacji zwołuje w końcu kwietnia lub na początku maja b. r. w Warszawie II. Polski Zjazd Naukowej Organizacji. W celu zorganizowania Zjazdu powstał Komitet Zjazdowy, z pośród członków którego obrano Komitet Wykonawczy w składzie następującym: prezes — prof. E. Hauswald, wiceprezesi — dyr. inż. Juljan Dąbrowski, inż. Piotr Drzewiecki, Prezydent m. st. Warszawy inż. Zygmunt Słonimski, dyr. inż. Bronisław Skupiewski, gen. Zarzycki; członkowie Komitetu Wykonawczego: prof. K. Adamiecki, prof. S. Biedrzycki, prof. S. Moszczeński, dyr. S. Płużański, inż. S. Raźniewski, inż. Z. Rytel, inż. J. Śmigelski, p. I. Szumlakowska, woj. S. Twardo, inż. J. Wagner, inż. J. Wojciechowski.

Głównem zadaniem Zjazdu jest wykazanie sposobów racjonalizacji pracy, przy pomocy naukowej organizacji, we wszystkich dziedzinach życia gospodarczego i administracji oraz lustracja wyników już w tym kierunku osiągniętych, jak również projektów, które w czasie najbliższym są w Polsce bardziej pożądane i możliwe do zrealizowania.

W celu wyświetlenia tych kwestyj na Zjeździe zwracamy się z uprzejmą prośbą o możliwie wyczerpującą odpowiedź na załączoną ankietę, jak również o zaangażowanie interesujących się naukową organizacją osób, do opracowania referatów, odpowiadających swą treścią tematom obrad Zjazdu, których spis załączamy.

...ny, że drogą ankiety i referatów uda się wyciągnąć na świa... ...wiele ...ac i zapoczątkowań, co w znacznym stopniu przyczyni się do ożywienia ...azdu, ...większą pobudką są żywe przykłady, wzięte z praktyki.

...ytania ankiety są tylko ogólnym schematem, który nie powinien krępować odpowia...cego ani co do treści poszczególnych pytań, anį co do sposobu ujęcia odpowiedzi. Nie...konieczne jest również odpowiadanie na wszystkie pytania.

Jeżeli autorowi odpowiedzi będzie chodziło o zachowanie dyskrecji co do nazwisk lub nazw instytucyj, to uprasza się o zaznaczenie tego. Komitet Zjazdowy przy ogłaszaniu wyników ankiety całkowicie się do tego zastosuje.

Do referatu autor winien dołączyć skrót takowego, zawierający jego tezy i treść; powyższy skrót ma obejmować maximum 2 strony pisma maszynowego na papierze normalnego formatu. Pożądane jest, aby autor przedstawił tłumaczenie skrótu w języku francuskim lub angielskim. Czas wygłoszonia referatu na Zjeździe — minut 25, jako maximum.

Ostateczny termin przesłania referatów oraz odpowiedzi na ankietę do Sekretarjatu Zjazdu upływa z dniem 25 marca 1928 r.

Data Zjazdu wkrótce będzie ustalona i podana do ogólnej wiadomości.

Możliwie wyczerpujące zadośćuczynienie naszej prośbie niewątpliwie przyczyni się do osiągnięcia realnych wyników Zjazdu, a tem samem do szerzenia praktycznych zastosowań naukowej organizacji w Polsce.

Ponieważ zapraszamy na Zjazd szereg wybitnych osób ze sfer naukowych zagranicznych, przeto powodzenie Zjazdu podniesie powagę naszej pracy kulturalnej i na terenie międzynarodowym.

Wstęp na Zjazd wolny z opłatą dla poszczególnych osób — zł. 30.—, dla instytucyj — zł. 60.—, jako minimum. Powyższa opłata oraz dobrowolne zasiłki na organizację Zjazdu mogą być wpłacone zgóry na rachunek Polskiego Komitetu Naukowej Organizacji w P. K. O. Nr. 16.699.

Wszelkich informacyj, dotyczących Zjazdu, udziela Sdkretarjat Komitetu Zjazdowego (Warszawa, Mokotowska 51/53, tel. 38-13).

Tematy obrad II. Polskiego Zjazdu Naukowej Organizacji:

1. Stan zastosowania naukowej organizacji w różnych dziedzinach życia gospodarczego u nas i porównanie z zagranicą. — 2. Teorja i ogólne zagadnienia organizacji. — 3. Stosowanie naukowej organizacji w produkcji z punktu widzenia osiągniętych rezultatów. — 4. Organizacja gospodarki materjałowej (magazyny, składy i zapasy surowców i produktów). — 5. Zagadnienia dotyczące metod obliczania kosztów własnych. — 6. Zagadnienia kierownictwa. — 7. Zagadnienia naukowej organizacji w administracji państwowej i komunalnej. — 8. Zagadnienia stosunków pracowników i pracodawców: a) warunki pracy, b) wydajność pracy, c) wynagrodzenie za pracę, d) higjena pracy. — 9, Psychotechnika i dobór pracowników. — 10. Zagadnienia dotyczące organizacji biurowości. — 11. Zagadnienia organizacji w rolnictwie. — 12. Zagadnienia organizacji w budownictwie. — 13. Organizacja w gospodarstwie domowem. — 14. Sprawy stosowania naukowej organizacji w szkolnictwie. — 15. Trudności przy wprowadzaniu racjonalnej organizacji.

Ankieta

1. Jakie zagadnienia z zakresu organizacji pracy ludzkiej lub procesów wytwórczych na terenie działalności Pana były badane w celu: powiększenia produkcji, uproszczenia wykonania, lepszego wykorzystania czasu, zmiejszenia rozchodu materjałów, pracy i innych środków wytwórczych? Wyszczególnić te zagadnienia.

2. Jakie metody stosowano przy powyższych badaniach: np. chronometraż, zestawienia statystyczne z wyników poprzednich i t. p.

...y poszczególnych zagadnieniach i jakie z nich ...

... uprzednich badań układano plany, programy lub instrukcje do ... Wyszczególnić dla jakich czynności lub procesów wytwórczych plany takie ...

5. Jakie metody stosowano przy układaniu planów? Czy próbowano układać plany metodą harmonogramów?

6. Z jakiemi trudnościami spotykano się przy układaniu planów?

7. Jakie trudności napotykano przy wykonywaniu zgóry ułożonych planów?

8. Jakie ulepszenia wprowadzono w metodach kontroli produkcji, użytego czasu i wogóle procesów wytwórczych?

9. Czy próbowano zastosować lub zastosowano graficzną metodę kontroli Gantta?

10. Do jakich zagadnień ją zastosowano, jakie trudności przy tem spotkano i jakie osiągnięto wyniki?

11. Jeżeli zastosowano do kontroli wykresy Gantta, to na podstawie czego ustalano wzorce?

12. Jakie wyniki osiągnięto przy poszczególnych zastosowaniach ulepszonej organizacji? Przytoczyć o ile możności dane cyfrowe.

13. Jakie zagadnienia techniczne, dotyczące urządzeń, narzędzi lub warunków pracy, wyłoniły się przy badaniach lub przy wykonaniu nakreślonych nowych planów?

14. Jakie wyłoniły się zagadnienia, dotyczące fizjologji, psychologji i higieny pracy?

15. Jakie reformy w organizacji kierownictwa trzeba było wprowadzić w celu wejścia na drogę nowych metod organizacji?

16. Czy badania i planowanie wykonywa specjalna osoba, czy biuro specjalne, czy też robi to zwykły personal kierowniczy?

17. Jakie zagadnienia z zakresu działalności, z którym Pan się styka, uważa Pan za najważniejsze, do których najpierw trzebaby zastosować racjonalne metody organizacji?

18. Jakie specjalne trudności przedstawia przemysł lub działalność, z któremi Pan się styka, w zastosowaniu metod naukowej organizacji?

19. Czy nie spotykał Pan trudności przy wprowadzaniu ulepszeń organizacyjnych ze strony robotników, związków robotniczych, majstrów, lub wyższych kierowników? Jakiego rodzaju były te trudności?

20. Jakie przeszkody uważa Pan za najważniejsze przy wprowadzaniu racjonalnych metod organizacji?

21. Jakie ulepszenia w systemie płac zostały wprowadzone, przy jakich robotach i jakie dało to wyniki?

22. Jakie systemy płac są najodpowiedniejsze przy robotach i zajęciach z któremi Pan się styka?

23. Jakie trudności spotkano przy wprowadzaniu systemów płac, zachęcających ... podniesienia wydajności?

24. Jakie jest ogólne zapatrywanie Pana na sprawę zastosowań w Polsce metod naukowej organizacji?

Prof. *K. Adamiecki.* W/z. Prezesa Komitetu Zjazdowego.

Adres nadsyłania odpowiedzi: Warszawa, Mokotowska 51/53.
Polski Komitet Naukowej Organizacji.

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
POD ZARZĄDEM KAZIMIERZA FIGWERA.

DRUK. M. S. WOJSK.